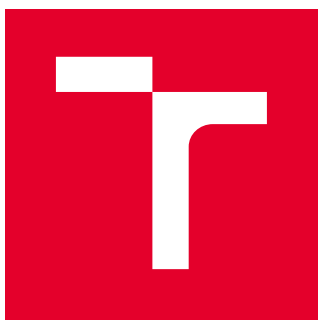


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**CREEPOVÁ ŽIVOTNOST VYSOKOMOLEKULÁRNÍHO
POLYETHYLENU (HDPE)**

CREEP BEHAVIOUR OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Patzelt

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1347/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Petr Patzelt**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**

Název diplomové práce:

Creepová životnost vysokomolekulárního polyethylenu (HDPE)

Zadání diplomové práce:

- Vypracovat literární rešerši k tématu
- Osvojit si metodiku měření a vyhodnocení zkoušek FNCT a PENT
- Vyhodnotit vliv zkušebního prostředí teploty a napětí na životnost zkoušených HDPE

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Petr Patzelt
student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V teoretické části předložené diplomové práce se uvádí popis materiálových vlastností a testovacích parametrů, které mají vliv na průběh SCG. Experimentální část je zaměřená na porovnání vlivů různých podmínek na průběh FNCT a PENT. Zvolené teploty pro PENT byly 70; 80 a 90 °C a nominální napětí byla 2,0; 2,4 a 2,8 MPa. U FNCT bylo zvoleno ligamentální napětí 4 MPa pro všechna zvolená média, kterými byla voda, roztok Arkopalu N110 a roztok Dehytonu PL. Dále byla proměřena řada ligamentálních napětí 3; 4; 5; 6; 8 a 10 MPa v roztoku Arkopalu N110 při teplotě 80 °C. Následovalo studium morfologie lomových ploch těles. Naměřená data byla následně vyhodnocena pomocí pětiparametrické rovnice.

ABSTRACT

The theoretical part of the thesis deals with the summary of material properties and testing parameters that influence SCG process. The experimental part is aimed on the comparison of different condition effects on the process of FNCT and PENT. Chosen temperatures for PENT were 70; 80 and 90 °C and the applied nominal stress 2,0; 2,4 and 2,8 MPa. In the case of FNCT the chosen temperatures were the same and the ligamental stress was 4 MPa for all used environments which were: water, Arkopal N110 solution and Dehyton PL solution. In addition, several experiments were measured under applied nominal stresses 3; 4; 5; 6; 8 a 10 MPa and at 80 °C in Arkopal N110 solution. The morphology of crack surfaces was studied afterwards. The obtained data were used for evaluation by a five parameter equation.

KLÍČOVÁ SLOVA

SCG, Arkopal N110, Dehyton PL, FNCT, PENT

KEYWORDS

SCG, Arkopal N110, Dehyton PL, FNCT, PENT

PATZELT, Petr. *Creepová životnost vysokomolekulárního polyethylenu (HDPE)* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115853>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaroslav Petrůj.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomovou práci je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěl poděkovat RNDr. Jaroslavovi Kučerovi, CSc. za vedení diplomové práce, podnětné rady a poskytnuté konzultace. Dále bych chtěl poděkovat za věcné rady a pomoc při experimentech Ing. Martinovi Chytilovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Sadílkovi, Ph.D.. Za realizaci diplomové práce a za cenné rady bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Jaroslavovi Petrůjovi, CSc..

OBSAH

Úvod	7
1 Teoretická část	8
1.1 Morfologie termoplastů	8
1.2 Polyetylen	10
1.2.1 HDPE	11
1.3 Mechanické vlastnosti polymerů	12
1.3.1 Elastická deformace	12
1.3.2 Viscoelasticita	13
1.3.3 Plastická deformace	14
1.3.4 Relaxace	15
1.3.5 Creep a creepová životnost	15
1.4 Lomová mechanika	17
1.5 Mezní stavy polymerních materiálů	18
1.6 Pomalé šíření trhliny	19
1.7 Mechanismus SCG	19
1.8 ESC – Environmental stress cracking	20
1.9 Povrchově aktivní látky	21
1.9.1 Ionogenní detergenty	22
1.9.1.1 Aniontové detergenty	22
1.9.1.2 Kationtové detergenty	23
1.9.1.3 Amfolitické detergenty	23
1.9.2 Neionogenní detergenty	23
1.10 Metody měření SCG v polyetylenu	23
1.10.1 The Pennsylvanian Notch Tensile test – PENT	23
1.10.1.1 Vliv morfologie HDPE na průběh PENTu	24
1.10.1.2 Vliv distribuce molekulové hmotnosti HDPE na průběh PENT	26
1.10.2 Full Notch Creep Test – FNCT	27
1.10.3 Metodika vyhodnocení FNCT testu	27
1.10.4 Vliv aktivního prostředí na průběh FNCT	28
2 Praktická část	30
2.1 Použité materiály	30
2.1.1 Detergenty	30
2.1.2 HDPE	30
2.1.3 Příprava vzorků	30
2.1.3.1 Vzorky pro FNCT	30
2.1.3.2 Vzorky pro PENT	31

2.1.3.3	Vzorky pro tahovou zkoušku	32
2.2	Měření experimentálních dat	32
3	Výsledky	34
3.1	Mez kluzu	34
3.2	Vliv teploty a prostředí na čas do lomu pro FNCT	35
3.2.1	Lomové chování v roztoku Arkopalu N110	35
3.2.1.1	Lomové chování pro různá napětí při konstantní teplotě	35
3.2.1.2	Lomové chování pro různé teploty při konstantním napětí	36
3.2.2	Lomové chování v roztoku Dehytonu PL	37
3.2.3	Lomové chování v destilované vodě	38
3.2.4	Souhrn výsledků z FNCT pro různé teploty, různá prostředí a napětí 4 MPa	38
3.2.5	Povrchová napětí a UV/VIS absorpce	39
3.3	Vliv teploty a napětí na čas do lomu pro PENT	40
3.4	Studium vztahu mezi délkou šířící se trhliny a rozevřením vrubu	41
3.5	Snímky lomových ploch	42
3.5.1	Lomové plochy těles z roztoku Arkopalu N110	42
3.5.2	Porovnání lomových ploch těles po působení různých prostředí	42
3.5.3	Snímky lomových ploch těles z PENT	43
3.6	Zpracování dat z PENT a FNCT	44
4	Závěr	52
5	Použitá literatura	54

Úvod

Objev polymerních materiálů a jejich rozvoj, zejména v první polovině 20. století, přinesl možnosti výroby nových výrobků a také plnohodnotnou a ekonomicky výhodnější alternativu tradičních materiálů, které již nedostačovaly tehdejším požadavkům u některých náročných aplikací. Polymerní materiály nyní zastupují nejobjemnější segment mezi technickými materiály z pohledu výroby a spotřeby. Mezi jejich nejdůležitější atributy patří snadná zpracovatelnost a ekonomická nenáročnost výroby ve srovnání s kovy či keramickými materiály. Mnoho komponent dříve vyráběných pouze z tradičních materiálů je dnes částečně, nebo už zcela nahrazeno polymerními materiály. Mezi aplikace, které využívají vlastnosti polymerů, patří výroba potrubních systémů, kde nezastupitelnou roli mají zejména polyetylen a polypropylen.

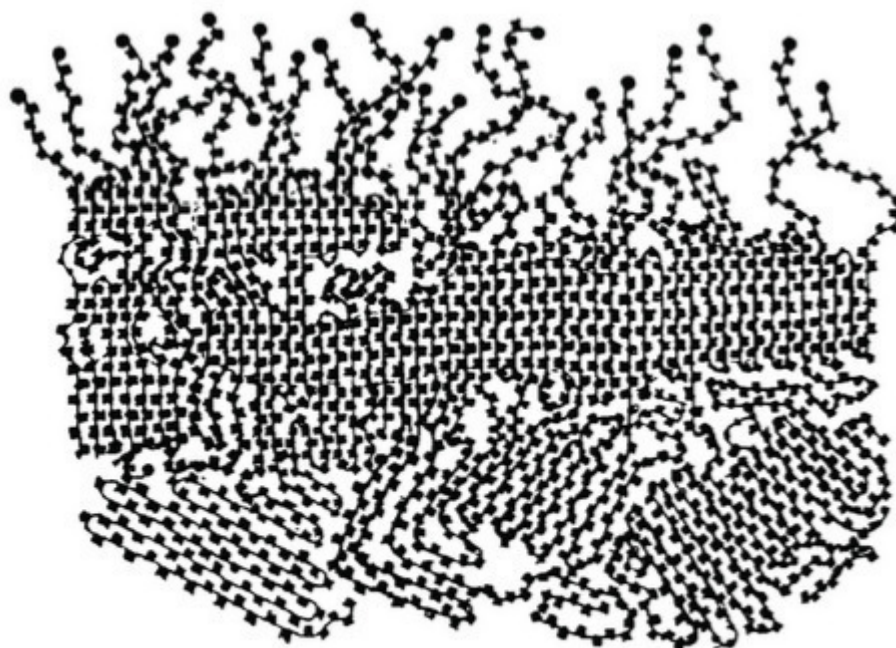
Polyetylen byl objeven náhodně poprvé na konci 19. století při studiu diazomethanu, dále po desítky let nebyl nijak studován a upadl v zapomnění. Až po roce 1930 se povedl opět polyetylen vyrobit Ericu Fawcettovi a Reginaldu Gibsonovi, kteří se snažili kondenzovat benzaldehyd s etylenem za vysokých teplot a tlaků. Kondenzací získali malé množství bílé, voskovité látky, kterou označili za polyetylen. Další pokusy o stejný experiment bez přítomnosti benzaldehydu nevedl však k výrobě polyetylenů. Po další 2 roky nedošlo k žádné úspěšné výrobě polyetylenů až do roku 1935, kdy Michael Perrin úspěšně syntetizoval polyetylen z etylenu za přítomnosti nepatrného množství kyslíku, který způsobuje radikálovou polymeraci etylenu. Tehdy se jednalo o vysokotlaký polyetylen, nyní známý jako nízkohustotní polyetylen (LDPE). Od roku 1935 až do konce druhé světové války byl polyetylen vyráběn výše uvedeným způsobem. V druhé polovině 20. století došlo k vývoji nové technologie nízkotlaké polymerace etylenu díky pracím Karla Zieglera a Giulio Natta, což umožnilo dosažení vyšších molekulových hmotností vedoucí k použití nového materiálu ve velkovýrobě. Na tyto práce bylo později navázáno a byl vyroben například polypropylen. Koncem 70. let byly objeveny metallocenové katalyzátory, které umožňují výrobu ultravysokomolekulárního polyetylenů. [1]

Ačkoli polymery mají unikátní vlastnosti a u některých aplikacích jsou jen těžko nahraditelné, nesou s sebou i určitá negativa. Jejich vlastnosti jsou mnohem více teplotě limitovány než tradiční materiály. V kombinaci působení různých vlivů, kterými je zvýšená teplota nebo agresivní prostředí, dochází ke zhoršení některých užitných vlastností a urychlení procesu selhání polymerního materiálu. Tyto okolnosti se týkají zejména polyetylenů, který se využívá pro konstrukci potrubních systémů, pro přepravu tekutin, někdy i za zvýšených teplot. Selhání polymerních materiálů mohou mít za následky obrovské dopady na ekonomiku, ekologii a bezpečnost. Kvalita současných materiálů se stále zvyšuje a s rostoucím tlakem z průmyslu je nutné znát omezení těchto materiálů. Z tohoto důvodu byly vypracovány dlouhodobé testy, které ale nevyhovují současnou situaci dostatečně krátké době, proto byly vyvinuty urychlené testy, kterými se zabývá předložená diplomová práce.

1 Teoretická část

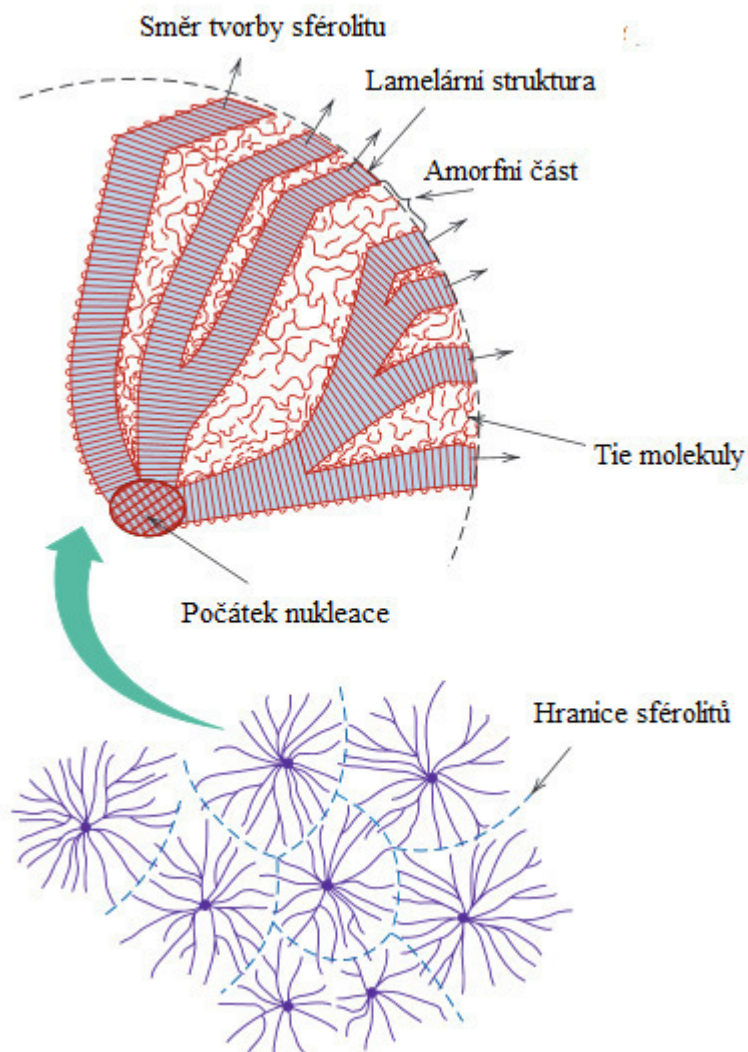
1.1 Morfologie termoplastů

Polymery mají často povahu velkých a dlouhých makromolekul. Některé jsou i přes svoji velikost schopny krystalizovat. Vzniklé krystalické fáze jsou strukturně zcela odlišné od struktur tvořených anorganickými sloučeninami. Tvorba krystalických fází je ovšem omezena, a to především strukturou řetězce polymeru. Aby polymer mohl krystalizovat, je zapotřebí splnit dvě základní podmínky. Podmínkami jsou velká ohebnost a symetričnost řetězce. Řetězce se následně skládají do lamel, které mají strukturu podle následujícího obrázku (Obrázek 1). Lamely tvoří vyšší struktury, které nazýváme sférolity, jejichž strukturu lze vidět na dalším obrázku (Obrázek 2). Neexistuje zcela krystalický polymerní materiál. Proto pokud se v polymeru vyskytuje krystalická fáze, označujeme jej za semikrystalický. [2]



Obrázek 1: Schématické znázornění krystalické fáze formované z taveniny [3]

Mezi lamelami je přítomna amorfní fáze, která je bez struktury a její součástí jsou „tie molekuly“ které spojují lamely. Vlastnosti semikrystalických polymerů jsou velmi citlivé na změny teplot, a to především kvůli přítomnosti právě amorfní fáze. Důležitá je také orientace krystalické fáze, protože krystaly vykazují anizotropní vlastnosti. Velmi důležitým parametrem je tzv. teplota skelného přechodu, T_g . Pokud jsme pod teplotou skelného přechodu, polymerní řetězce nemají dostatek energie pro konformační pohyby, tedy se materiál v důsledku toho jeví jako křehký.



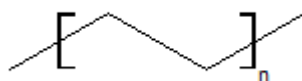
Obrázek 2: Morfologie semikrystalických polymerů[4]

Pokud zvyšujeme teplotu a dostaneme se nad teplotu skelného přechodu, řetězce amorfni fáze mají dostatečné množství energie, a tedy může docházet k jejich pohybu (konformačním změnám řetězce) a materiál se již nechová jako křehký. Řetězce krystalické fáze jsou zvýšením teploty také ovlivněny, ale jejich mobilita je omezena a projevuje se tedy jen v podobě vibrací, stupeň krystalinity se příliš nemění. Dalším zvyšováním teploty dosáhneme T_m , tedy teploty tání krystalické fáze a tvorby taveniny. Amorfni polymery nemají teplotu tání.

Podíl krystalické fáze tuhého semikrystalického plastu je silně závislý na procesních podmínkách, a to zejména rychlosti chlazení roztaveného polymeru. Ačkoli je možné podíl krystalické fáze ovlivnit, tak jen do určité míry. Tvorbě krystalické fáze se ani s volbou jiné délky řetězce či vyšší mírou větvení nedá zabránit. Další parametry kromě teploty jako jsou: molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností, konfigurace řetězce a větvení ovlivňují výslednou morfologii. Morfologie následně udává elasticitu i další vlastnosti výsledného materiálu. [2, 5-7]

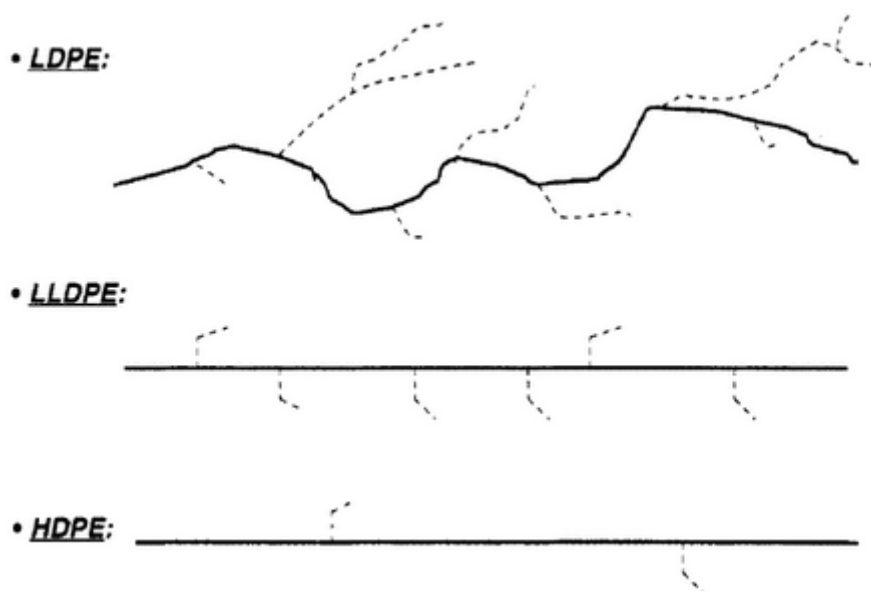
1.2 Polyetylen

Samotný název polyetylen neoznačuje jednu látku, ale rozmanitou skupinu látek, které mohou mít diametrálně rozdílné fyzikální i chemické vlastnosti. Jejich vlastnosti jsou výrazně ovlivněny syntézou. Podle zvolených reakčních podmínek, složením katalyzátoru a iniciačního systému lze připravit materiál s různou distribucí molekulových hmotností a větvením. [1]



Obrázek 3: Polyetylen

Jak bylo zmíněno v úvodu, v současnosti se polyetylen vyrábí polymerací ethenu. Základní konstituční jednotkou polyetylenu je tedy etylen, který je uspořádán do řetězců podle výše uvedeného Obrázek 3.



Obrázek 4: Struktury polyetylenů: nízko hustotní (LDPE); lineární nízko hustotní (LLDPE); vysoko hustotní (HDPE)[8]

Polymerační stupeň se může pohybovat od 100 a do 250 000 v závislosti na použité technologii a požadavku pro danou aplikaci. Tomu odpovídá střední molární hmotnost, která se pohybuje od 1400 až do 3 500 000 g/mol. Polymerační stupeň 100 je hraniční, pod touto hodnotou se jedná spíše o viskózní oligomerní látky, které nelze považovat za polymerní materiály. Pokud se polymerační stupeň sníží pod hodnotu 8, jedná se už o plyny a kapaliny.[4, 8, 9]

Mechanické vlastnosti PE, jako rázová houževnatost s vrubem i bez a také odolnost vůči *environmental stress cracking* tzn. odolnost vůči zatížení s vlivem definovaných okolních podmínek, dále jen ESC, jsou silně ovlivněny polymeračním stupněm materiálu a větvením, tj. ve výsledku jeho krystalinitou.[10]



Obrázek 5: Modelové porovnání morfologie HDPE a LDPE [11]

Nesmírná rozmanitost vlastností polyetyleny je dána rozložením bočních větví, jejich počtem a umístěním na hlavním řetězci, pokud lze vůbec hlavní řetězec určit. Schématickou strukturu základních typů PE můžeme vidět na Obrázek 4. Bočnímu větvení je prakticky nemožné zabránit i za použití velice specifických katalyzátorů. S rostoucí četností bočních větví klesá výsledná hustota materiálu a tím se mění i celá řada mechanických vlastností, takže se hustota používá jako parametr pro rozdělení různých typů polyetyleny (Obrázek 5, Tabulka 1). Velký podíl má také již zmíněná molekulová hmotnost společně se zastoupením krystalické fáze. Podrobněji budou tyto faktory, ovlivňující mechanické vlastnosti, vysvětleny v dalších kapitolách.[4, 9, 12]

Tabulka 1: Srovnání některých charakteristických vlastností různých typů polyetyleny [4, 13]

Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota [g/cm^3]	0,917–0,935	0,915–0,950	0,941–0,950
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	106–112	105–125	120–133
Pevnost v tahu [MPa]	7–17	14–21	18–30
Modul pružnosti [MPa]	415–795	245–356	689–1654
Stupeň krystalinity [%]	30–54	22–55	55–77

1.2.1 HDPE

HDPE neboli *High Density Polyethylene*, je lineárním typem polyetyleny, který dosahuje vysokých hustot a také vysoké míry krystalinity. Není možné jej syntetizovat radikálovou polymerací, ale za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů. Malá četnost úmyslně zavedených krátkých řetězců zlepšuje jeho další zpracovatelnost a lepší ESC odolnost. Za normálních podmínek jde o bílý, měkký materiál, kvůli velmi nízké teplotě skelného přechodu T_g , které se pohybuje pod $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dosahuje nejnižších hodnot permeability a chemicky je odolnější než rozvětvená forma PE.

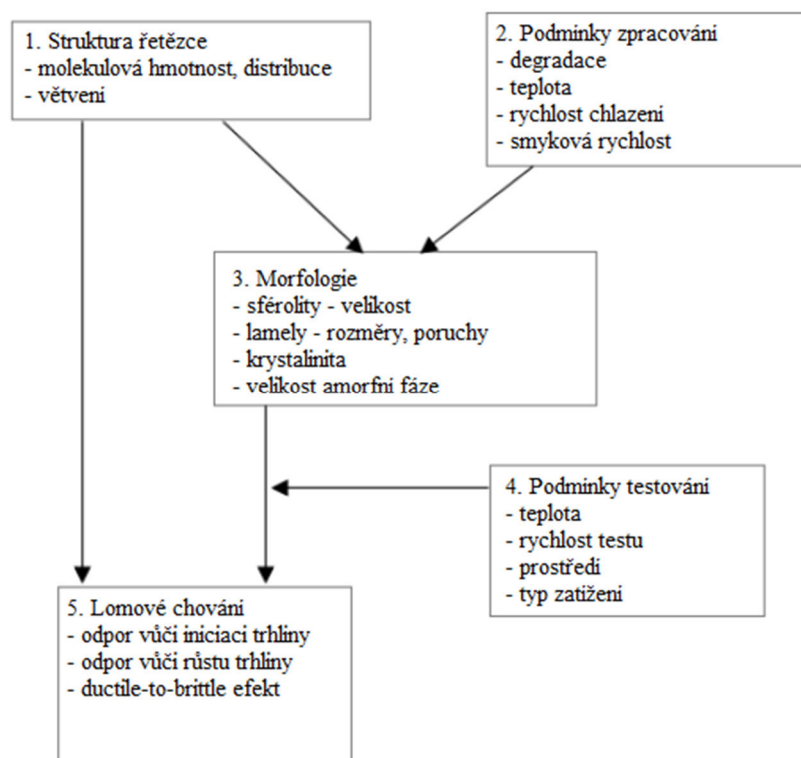
HDPE jde zpracovávat mnoha způsoby, podle kterých můžeme HDPE rozdělit na:

- Vstřikovací
- Vytlačovací
- Vlákna
- Trubkové
- Fóliové

HDPE se zvýšenou odolností proti ESC je široce používán pro výrobu potrubních systémů pro transport vody a plynů, obalů, nádob a kontejnerů na chemická látky pro průmysl. [4, 9, 14, 15]

1.3 Mechanické vlastnosti polymerů

Mechanické vlastnosti polymerních materiálů vypovídají o jejich schopnosti reagovat na působení vnějších sil různých typů, kdy materiál může být namáhán v tahu, tlaku, ohybu a krutu. S velkou rozmanitostí polymerů existuje nespočetné množství testů, avšak veškeré testy můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin, kdy v první skupině testů pozorujeme vliv deformace na chování materiálu, a do pomyslné druhé skupiny patří testy, u kterých necháme na materiál působit napětí a zároveň se nastaví podmínky testu tak, aby se charakterizovala životnost materiálu při těchto podmínkách, například čas do porušení materiálu. Oproti kovům nebo keramickým materiálům musíme brát v potaz, že polymerní materiály jsou velice citlivé na teplotu, rychlost deformace a dále také velkou roli hraje prostředí, ve kterém se nacházejí. Je to způsobeno jejich chemickou strukturou a následnou morfologií. Kromě zmíněných parametrů existuje řada dalších faktorů, které mají vliv na výsledné chování materiálu, jejich shrnutí lze vidět na Obrázek 6 [4]



Obrázek 6: Schéma parametrů ovlivňující mechanické vlastnosti polymerů [16]

1.3.1 Elastická deformace

Do jaké míry a jakým způsobem bude materiál podléhat deformaci závisí na velikosti napětí působícího na materiál. Za předpokladu, že na materiál působí napětí, které vyvolává relativně malé deformační změny, je vztah mezi vkládaným napětím a deformací přímo úměrný a popsán Hookovým zákonem, dle rovnice:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (1)$$

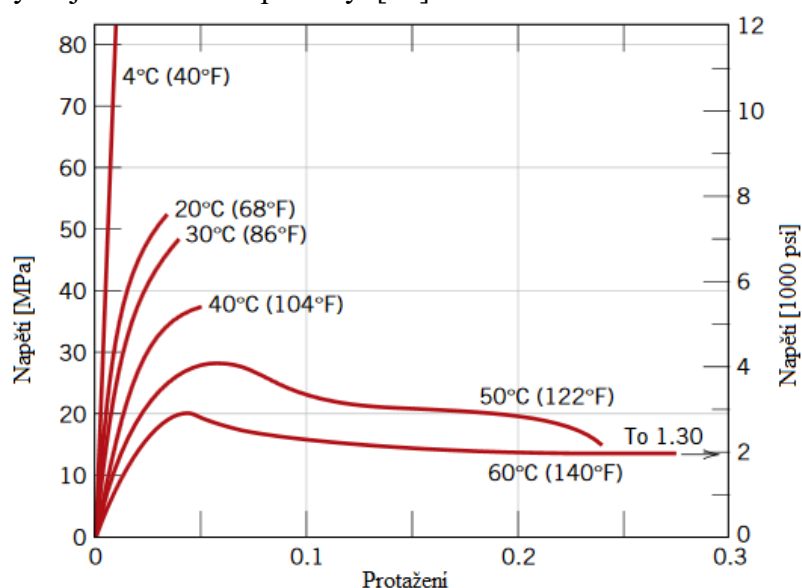
kde E je modul pružnosti, a který udává informaci o odolnosti materiálu vůči elastické deformaci, σ je vkládané napětí a ε je deformace. Modul pružnosti je obecně závislý na teplotě,

kdy se zvýšením teploty modul pružnosti materiálu klesá, jak lze vidět na příkladu PMMA, viz Obrázek 7. Zejména u polymerních materiálů je vliv teploty na modul pružnosti výrazný oproti kovům.

1.3.2 Viscoelasticita

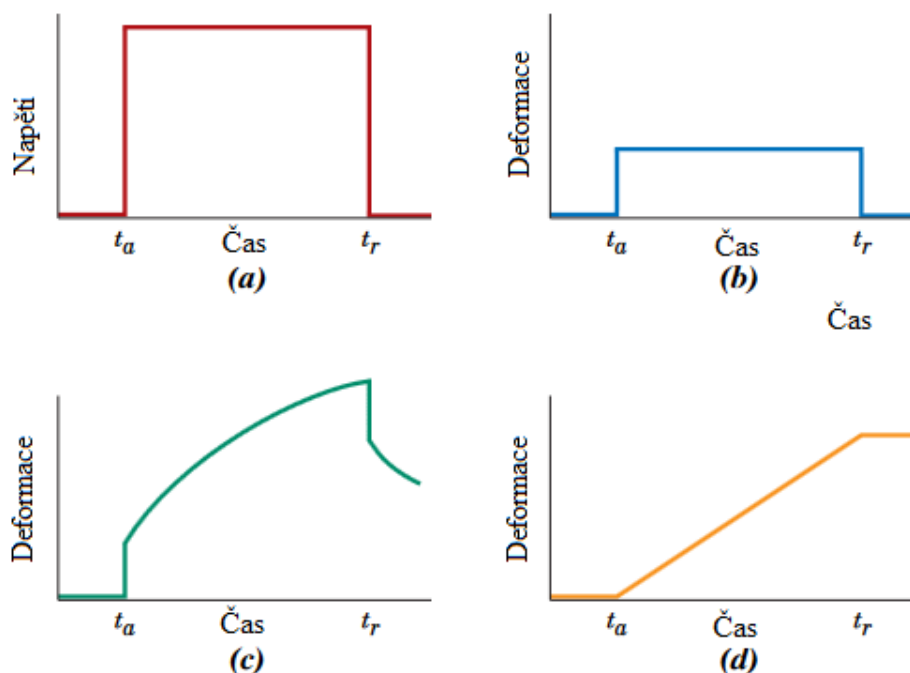
Polymerní materiály vykazují současně elastické a viskózní chování při malých deformacích, které je charakterizováno okamžitou a časově opožděnou deformací při aplikaci napětí.

Projev okamžitá elastická deformace lze vidět na Obrázek 8 (b). Viskózní deformace je na Obrázek 8 (d). Viscoelastické chování je tedy kombinací těchto dvou složek, elastické a viskózní deformace, kdy při vložení napětí dochází k okamžité elastické deformaci, která je zpožděně následována časově závislým viskózním tečením, viz Obrázek 8 (c). V případě lineární elasticity se jedná o vratné procesy. [12]



Obrázek 7: Vliv teploty na mechanické vlastnosti PMMA [12]

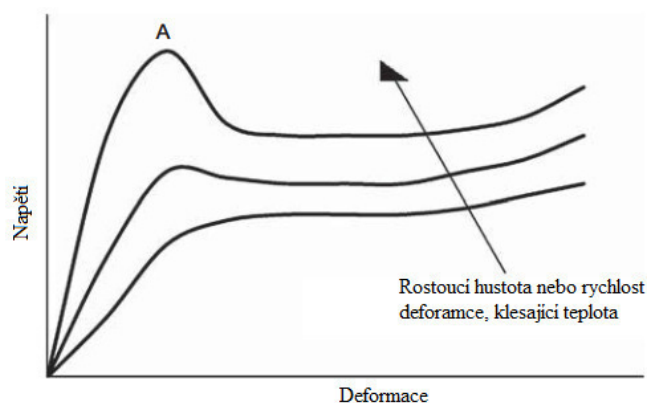
Viskoelastické chování plastů je ovlivněno teplotou a je způsobeno jejich specifickou strukturou dlouhých řetězců. S rostoucí teplotou dochází k větší pohyblivosti jednotlivých segmentů řetězců, jak již bylo řečeno v kapitole 1.1, což má za následek jejich menší tuhost a větší projev viskózní složky. Naopak, pokud se experimentální teplota snižuje, projevuje se více elastická složka. Dostaneme-li se pod teplotou skelného přechodu, materiál se chová jako elastický.



Obrázek 8: Grafické znázornění viskoelastických vlastností[12]

1.3.3 Plastická deformace

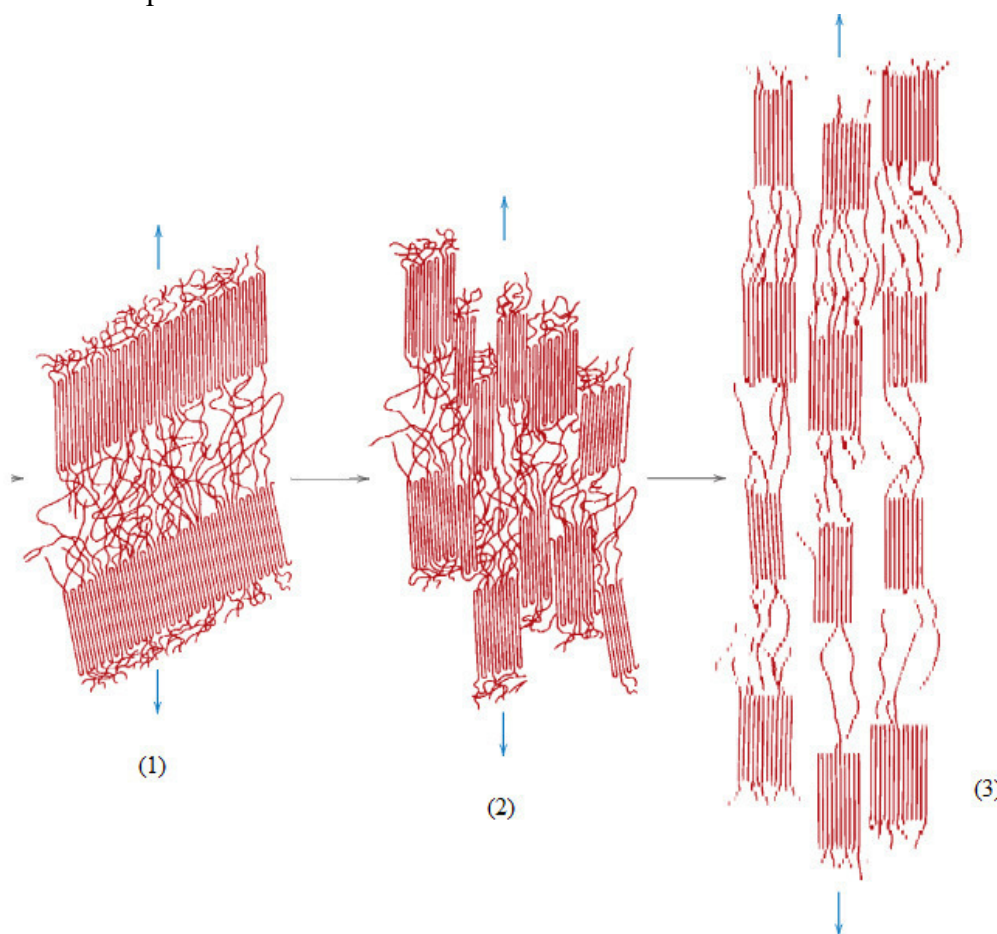
Pokud se však aplikuje napětí, které vyvolá relativně velké deformace, pak výsledná deformace již není nadále zcela vratná, ale částečně nevratná a je doprovázena částečnou plastizací, tečením materiálu neboli plastickou deformací. Následné zvyšování napětí vede až k mezi kluzu, bodu, kterému odpovídá určitá hodnota napětí a míra deformace, materiál je již zcela zplastizován. Stejně jako je modul pružnosti závislý na teplotě, obdobně závisí na teplotě i mez kluzu. Se zvyšující se teplotou mez kluzu materiálů klesá. Vliv teploty a dalších faktorů na mez kluzu a celkový průběh deformace polymerního materiálů lze vidět na Obrázek 9.



Obrázek 9: Vliv hustoty, rychlosti deformace a teploty na mez kluzu[17]

Na úrovni molekul dochází k nevratnému oddálení a natočení sousedních lamin ve směru působení napětí a zároveň natahování řetězců v amorfní fázi (Obrázek 10 (1)). Jak bylo zmíněno v kapitole 1.1, krystalická fáze má anizotropní vlastnosti. Ve směru řetězců je pevnost lamel asi stonásobně vyšší než v kolmém směru. Následuje rozdělení lamin na jednotlivé bloky spojeny pouze pomocí tie molekul (Obrázek 10 (2)). V poslední fázi (Obrázek 10 (3)) jsou tyto

bloky a tie molekuly plně nataženy, materiál dosahuje svojí maximální pevnosti, při dalším zatížení dochází k porušení materiálu.



Obrázek 10: Fáze plastické deformace

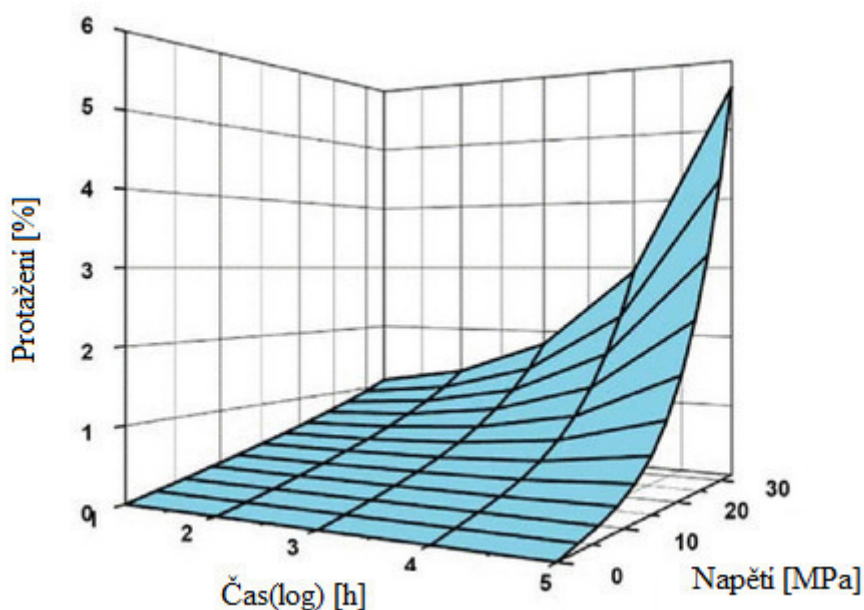
1.3.4 Relaxace

Viskoelastické chování polymerů je teplotně i časově závislé. Pokud budeme působit na viskoelastický materiál malou konstantní deformací, bude tomu odpovídat konkrétní napětí, pro dosažení a udržení této deformace. S postupujícím časem se toto napětí však mění, klesá vlivem relaxačních procesů na molekulární úrovni řetězců. Vztah mezi časově proměnným napětím a deformací, tedy jejich poměr charakterizuje časově závislý modul pružnosti, označován jako relaxační modul pružnosti. Tento modul pružnosti je také závislý na teplotě. S rostoucí teplotou proces relaxace probíhá rychleji vlivem vyšší intenzity konformačních změn. Pod teplotou skelného přechodu relaxace probíhá, ale velmi pomalu. Relaxační modul pružnosti se stanovuje měřením napětí potřebného ke způsobení určité deformace na materiálu a z poklesu tohoto napětí s časem.[12]

1.3.5 Creep a creepová životnost

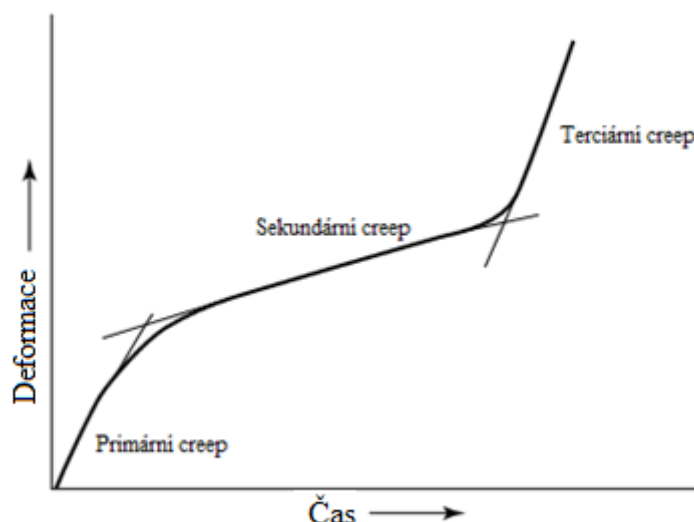
Pokud na polymerní materiál vložíme napětí, nastane okamžitá elastická deformace. Pokud však necháme působit konstantní napětí nadále, materiál začne podléhat visko-elastické deformaci, která s časem narůst. Tzv. creepový modul je definován jako poměr konstantního napětí a časově proměnné deformace. Creepový typ deformace je ovlivněn opět teplotou a velikostí

vkládaného napětí. S rostoucí teplotou i rostoucím napětím nastává deformace rychleji, jak lze vidět na Obrázek 11. Pokud se zvolí relativně nízké hodnoty napětí, závislost deformace na čase odpovídá tzv. primárnímu a sekundárnímu creepu (Obrázek 12) pro který je možné stanovit creepový modul. Pokud však hodnoty napětí jsou vyšší, dochází k iniciaci a propagaci trhliny šířící se materiálem. V závěrečné fázi terciárního creepu (Obrázek 12) se trhlina šíří nekontrolovaně a vyústí v destrukci materiálu. Byly vytvořeny testy, jako *full notch creep test* nebo *pennsylvania notch test*, které využívají tento mechanismus a stanovuje se pomocí nich creepová životnost materiálu. [18]



Obrázek 11: Vliv napětí na creepovou deformaci [18]

U polymerních materiálů je hlavním kritériem teplota skelného přechodu, která udává odolnost vůči creepu. Čím vyšší T_g tím lepší odolnost vůči creepu. Podíl krystalické fáze také přispívá ke creepové odolnosti. Změna podílu krystalické fáze při konstantní teplotě má stejný vliv na protažení tělesa vlivem creepu jako změna teploty při konstantním zastoupení krystalické fáze v materiálu. Zvýšení podílu amorfnní fáze vede k lepší mobilitě řetězců, stejný vliv má rostoucí teplota.[18-20]



Obrázek 12: Časový průběh creepu [21]

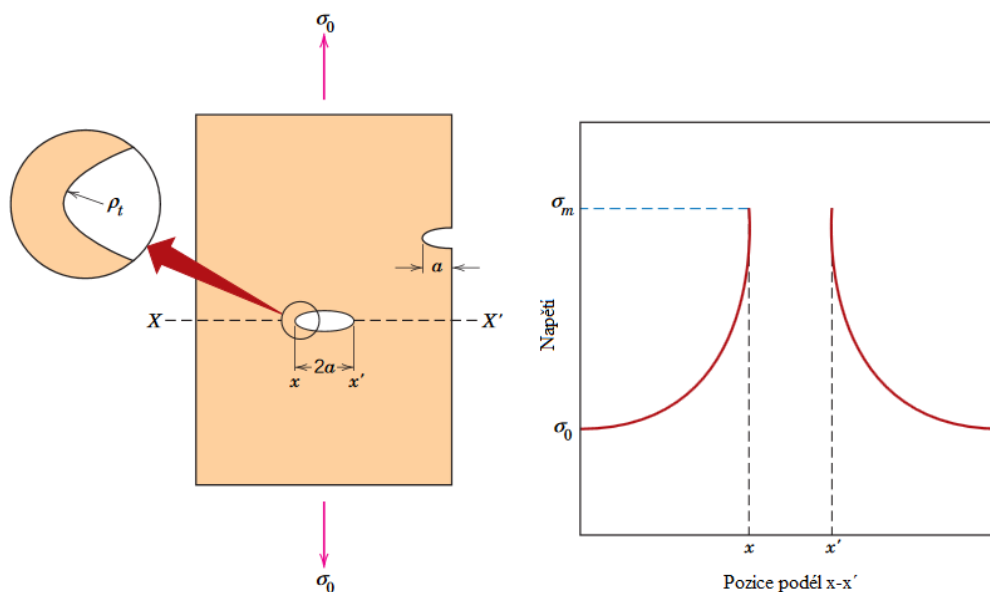
1.4 Lomová mechanika

Naměřené hodnoty pevností polymerních materiálů jsou znatelně nižší než hodnoty teoreticky vypočítané. Příčinou toho je přítomnost dutin, defektů, mikrotrhlin, nečistot, heterogenní morfologie a zbytkového vnitřního pnutí. Některé z těchto příčin mohou být částečně nebo zcela odstraněny, avšak dutiny, či mikrotrhliny budou na povrchu nebo uvnitř tělesa vždy přítomny. Důsledkem jejich přítomnosti je zvýšené napětí v okolí kořenu defektu oproti nominálnímu napětí, vkládanému na materiál. Koncentrace napětí je proměnná se vzdáleností a ve směru k defektu narůstá, jak je schematicky znázorněno na Obrázek 13. Existují tři základní módy působení napětí s přítomností defektu. Protože v praktické části diplomové práce se jedná pouze o působení napětí v tahu, tedy dochází k „otevírání“ defektu, dalšími způsoby, které jsou smyk a stříh, se v teoretické části zabývat nebudeme.[12, 22, 23]

Velikost „faktor intenzity napětí“ byla zavedena pro popis velikosti napětí v okolí kořenu defektu, je popsána následující rovnicí:

$$K_I = Y\sigma_0\sqrt{\pi a} . \quad (2)$$

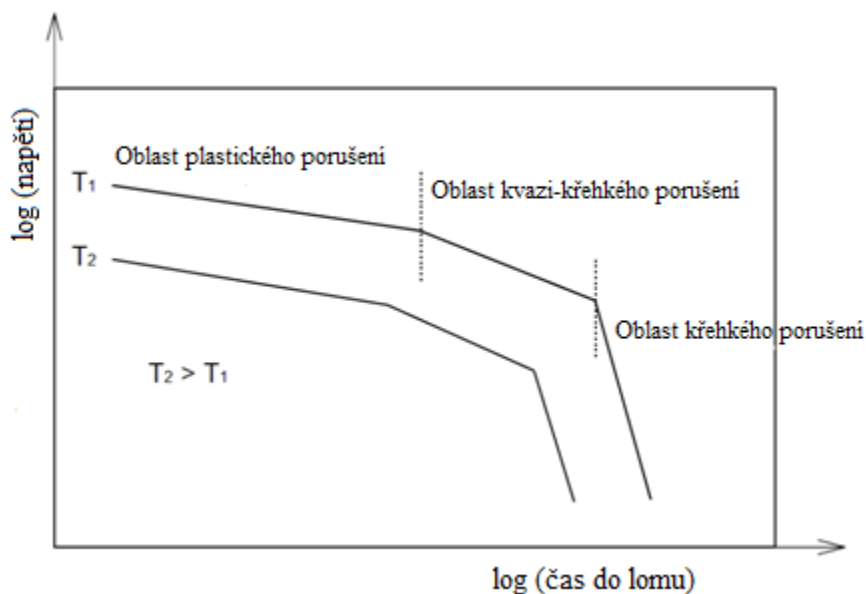
Kde K_I je faktor intenzity napětí pro první mód působení napětí, Y je konstanta zahrnující poměr velikosti defektu a tělesa a jejich geometrii. Dále σ_0 je aplikované napětí v kolmém směru na defekt a a je délka defektu. Konkrétní napětí v okolí kořenu defektu je dáno faktorem intenzity napětí, dále je napětí funkcí vzdálenosti od kořene defektu, resp. funkcí $\frac{1}{\sqrt{r}}$ a goniometrickou funkcí určující prostorovou orientaci. Těmito vztahy lze popisovat chování materiálů, které podléhají křehkému lomu. Ten nastává, když faktor intenzity napětí někde v tělese (dílu materiálu) dosáhne své kritické hodnoty K_{Ic} . Pokud jsou splněny podmínky lineární lomové mechaniky, je faktor intenzity napětí konstantou pro konkrétní materiál. Pro pomalé lomy je faktor intenzity napětí proměnný s časem, jelikož se v průběhu lomu mění velikost defektu a [12, 22, 23]



Obrázek 13: Schématické znázornění defektu a distribuce napětí v blízkosti defektu[12]

1.5 Mezní stavy polymerních materiálů

V předchozí kapitole byla popsána lomová mechanika polymerních materiálů s ohledem na přítomnost defektu a velikosti napětí. Při dosažení určité hodnoty napětí, dochází k růstu defektu. Materiál se dostává do stavu, kdy začíná ztrácet schopnost přenášet mechanické napětí, může tedy dojít k selhání materiálu, nebo k deformaci, která překročila určitý limit. Tyto stavy se nazývají mezní stavy.



Obrázek 14: Ductile to brittle přechod [24]

Faktorů, které doprovázejí a mají vliv na mezní stav polymerního materiálu, je velké množství, jejich výčet lze vidět na Obrázek 6 [9]

Na Obrázek 14 lze vidět tři oblasti typů porušení polymerního materiálu podle velikosti aplikovaného napětí a k tomu odpovídající čas do lomu. První oblast je charakteristická

vysokými hodnotami napětí, kdy lom nastává buď okamžitě, nebo v krátkém časovém horizontu a je charakterizovaný elasticko-plastickou deformací. Druhá oblast je označována jako kvazi-křehká, kdy dochází k iniciaci trhliny z přítomných defektů a nastává *slow crack growth* (SCG), neboli pomalé šíření trhliny, s lokálním výskytem plastické deformace. SCG bude podrobněji popsána další kapitole. Třetí oblast je charakterizována dlouhodobým stárnutím, které vede ke křehkému lomu téměř bez závislosti na velikosti napětí.

Právě druhá oblast je pro polymery, jako např. HDPE, ze kterých se vyrábí potrubní systémy, nejdůležitější, protože se v reálné situaci neuvažují napětí, která by se blížila mezi kluzu, ale naopak se tato napětí pohybují hluboko pod mezí kluzu, a budou působit po mnoho let, někdy i desítky let. Kromě pomalu se šířící trhliny u polymerů se vyskytuje rychle se šířící trhlina, která se v reálných systémech nevyskytuje výhradně samostatně, ale velmi často dochází k projevu obou typů deformace materiálů současně.[25-27]

1.6 Pomalé šíření trhliny

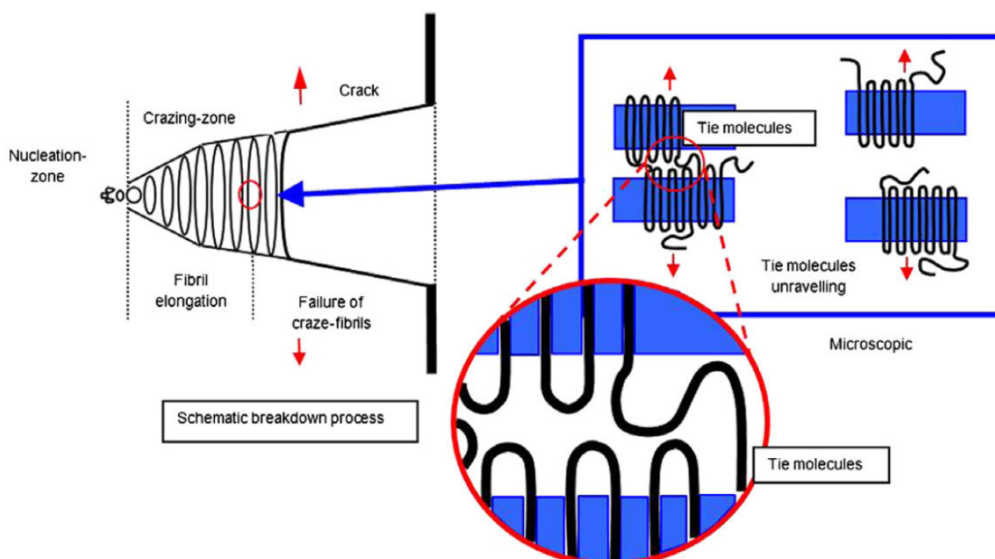
Jedná se o typ porušování materiálu, který není majoritně doprovázen plastickou deformací, pouze lokálně v okolí šířící se trhliny. V anglické terminologii je uváděn jako *slow crack growth*, dále jen SCG.

Pokud porovnáme zmíněný creep a SCG, creep se projevuje při nízkých napětích, jako bylo již uvedeno v kapitole 1.3.5, při vyšších napětích se v materiálu iniciuje vznik trhliny. SCG je ovlivněno více faktory. Mimo teploty a velikosti napětí závisí dále na rychlosti nukleace a růstu trhliny, na umístění a velikost defektu. Z grafické závislosti (Obrázek 14) je zřejmé, že s vyšší teplotou při totožném napětí dojde k posunu a ke zkrácení času do lomu. Stejně jako creep i SCG je dlouhodobý proces, který může trvat i několik desítek let. Čas do porušení materiálu vlivem SCG lze považovat za možný indikátor životnosti materiálu.[28-32]

1.7 Mechanismus SCG

Průběh SCG lze popsat v několika krocích. Prvním krokem je iniciace mikrotrhliny v amorfní fázi v důsledku přítomnosti dutin či nehomogenit. Dalším krokem je tvorba tzv. crazu, což je trhlina, která je přemostěna mikro fibrilami, ty brání růstu trhliny. Dále se vzdálenost ploch trhliny zvětšuje. Předpokládá se následné rozmotání či odpojení tie molekul z krystalické fáze, které je příčinou přerušení mikro-fibril a následného stabilního růstu trhliny. Rychlost přerušení mikro-fibril závisí na hustotě tie molekul, protože velikost přenášeného napětí na jednu tie molekulu je nepřímo úměrné jejich hustotě a dále také závisí na pevnosti krystalů. Rovněž platí, že čím vyšší pevnost krystalů, tím nižší pohyblivost tie molekul. Rychlost rozplétání a rozpojování tie molekul řídí rychlost samotné propagace trhliny, tj. SCG, dále je propagace závislá na velikosti lokálního napětí, závislost je nepřímo úměrná. Posledním krokem je přechod ze stabilního růstu trhliny do nestabilního růstu trhliny, po němž následuje makroskopický lomem. Schematické znázornění lze vidět na

Obrázek 15.[28-32]

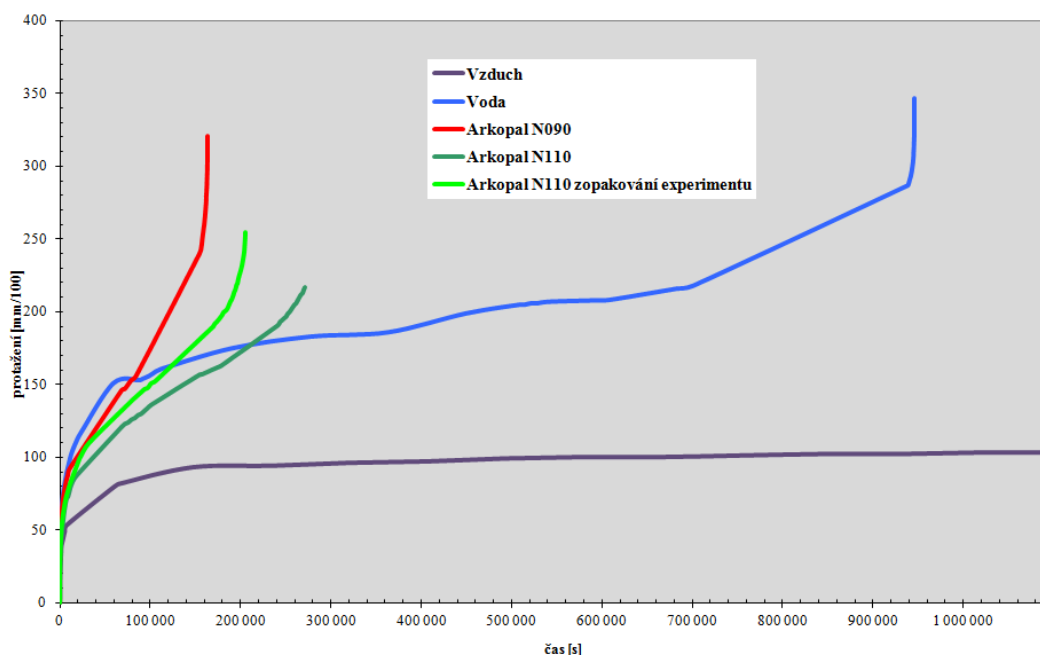


Obrázek 15: Mechanismus SCG v semikrystalických polymerech [33]

1.8 ESC – Environmental stress cracking

V neposlední řadě je nutné zmínit velmi důležitý faktor, který při předchozím popisu chování polymerních materiálů byl zmíněn v kapitole 1.2, ale nebyl detailně popsán. Každý materiál je vystaven určitému prostředí, které ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti, životnost atd.. *Environmental stress cracking* – ESC je děj, při kterém dochází k selhání polymerního materiálu vlivem synergických efektů prostředí a ukládaného napětí, kde prostředí má tendenci urychlovat iniciaci a růst trhlin ve struktuře. Skutečností je, že prostředí se při takto označovaném jevu aktivně účastní tohoto děje, avšak jen z fyzikálního hlediska, tedy nemění podstatu materiálu, protože nedochází k chemickým reakcím mezi částicemi aktivního prostředí a molekulami polymeru. Jev, při kterém dochází ke změnám podstaty materiálu, se označuje *stress corrosion cracking* a jeho mechanismus je zcela odlišný.[34, 35]

Míra interakce mezi částicemi aktivního prostředí a polymeru je dána jejich vzájemnou afinitou. Většina kapalin urychluje proces selhání materiálu ve srovnání s časem do selhání ve vzduchu. Tedy i vodu můžeme považovat za aktivní prostředí. Mezi látky, které nejvíce urychlují ESC u polymerních materiálů, jsou především povrchově aktivní látky, naopak některá rozpouštědla nebo agresivní látky jako např. silné anorganické kyseliny jsou v porovnání s nimi neúčinné. Porovnání některých médií lze vidět na Obrázek 16, kde největší účinek lze pozorovat u povrchově aktivních látek.[34, 36, 37]



Obrázek 16: Prodloužení těles v závislosti na zvoleném detergentu [37]

Při ESC dochází k smáčení povrchu polymerního materiálu použitou kapalinou. Jedním z diskutovaných vysvětlení urychlení ESC je difuze molekul kapaliny do polymeru. Tím dochází k zbobtnání a vlivem interakce částic kapaliny s polymerními řetězci v amorfnní fázi se zvyšuje jejich pohyblivost a tím nastává lokální změkčení materiálu. Existuje zde možnost, že částice pronikají i do krystalické fáze, ačkoli přítomnost částic kapaliny v ní zatím nebyla jednoznačně prokázána.[34]

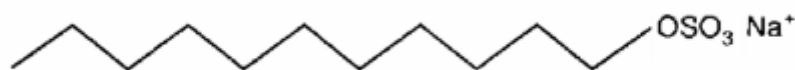
Dále se ukázalo, že čím méně se parametr rozpustnosti kapaliny liší od parametru rozpustnosti materiálu, na který kapalina působí, tím je urychlující efekt vyšší. Dalším důležitým faktorem je velikost molárního objemu částic aktivního prostředí. Důležité je také zmínit, že absorpce je závislá na vkládaném napětí a s rostoucím napětím se razantně zvyšuje. Je to způsobeno tím, že dochází ke snížení hustoty materiálu v místě kořenu defektu, což usnadní difuzi kapaliny. Ovšem pokud na materiál není vkládáno napětí, tak k absorpci dochází obtížně. Částice se absorbují snadněji do materiálu v místech defektů než do hladké neporušené plochy. Mezi faktory, které mají vliv na průběh ESC, patří teplota, velikost vkládaného napětí a cyklické namáhání, jejichž výsledkem působení je snížení času do lomu. Vyšší molekulová hmotnost a stupeň krystalinity mají opačný vliv na čas do lomu. [34, 36]

1.9 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky jsou amfifilními organickými molekulami, jejichž specifická vlastnost je snižování povrchové energie na fázovém rozhraní kapaliny a pevné látky nebo kapaliny a plynu, kde dochází k jejich koncentraci. Snížení povrchové energie, resp. povrchové napětí rozhraní pevná látka–kapalina lze stanovit pomocí úhlu smáčení a mezifázových napětí na jednotlivých fázových rozhraních. [38, 39]

Jejich unikátní vlastnosti jsou dány jejich strukturou. Molekuly povrchově aktivních látek mají dvě charakteristické části. Jedna část je nepolární a je v drtivé většině tvořena dlouhým uhlíkatým řetězcem, který však může být substituovaný benzenovými jádry, či může být

větvený, jenž má hydrofobní charakter. Druhá část je polárního (hydrofilního) charakteru, a může být reprezentována iontovým nebo neiontovým řetězcem. Hydrofobní část velmi neochotně interaguje s molekulami vody, naopak v porovnání s hydrofilní částí vlivem zvýšené polaritý interaguje s vodou velmi ochotně prostřednictvím dipólového nebo iontově-dipólového momentu. Dále povrchově aktivní látky tvoří micelární struktury a tekuté krystaly. Také emulgují, snadno mohou pění a usnadňují smáčení povrchu pevných látek vodou. [38, 39]



Obrázek 17: Příklad povrchově aktivní látky [18]

Jednou ze zmíněných charakteristických vlastností amfifilních molekul je shlukování v roztoku, neboli tvorba micelárních struktur. Jednotlivé molekuly povrchově aktivní látky nazýváme *unimery*. Tvorba micelárních struktur je alternativou a někdy i nevyhnutelným důsledkem dosažení maximální koncentrace *unimerů* na mezifázovém rozhraní, kdy již žádný *unimer* nemůže adsorbovat na fázové rozhraní. Molekuly ale stále mají tendenci dosáhnout co nejmenšího kontaktu hydrofobní části s molekulami vody, aby snížili energii systému. Jejich jediná možnost je tvorba agregátů, které mají na povrchu hydrofilní části molekul, která ochotně interagují s vodou a uvnitř jsou neochotně interagující hydrofobní řetězce. Tento jev je nutné brát v úvahu, poněvadž *unimery*, jež tvoří micelární struktury se nepodílejí na snížení energie na mezifázovém rozhraní. Mezi agregovanými a neagregovanými molekulami se ustavuje rovnováha. Důležitým parametrem pro povrchově aktivní látky je CMC – *critical micelle concentration*, tedy koncentrace, při které dochází ke vzniku prvních micel. K tvorbě micelárních struktur dochází již při velice nízkých koncentracích, CMC je ovlivněno strukturou molekul a také povahou hydrofilní části.[38, 39]

1.9.1 Ionogenní detergenty

Hydrofilní část této skupiny povrchově aktivních látek ve vodném prostředí tvoří ion. Tuto skupinu lze dále dělit na aniontové, kationtové a amfolitické, podle toho, jaký ion ve vodném prostředí vytváří.

1.9.1.1 Aniontové detergenty

Mezi nejrozšířenější skupinu detergentů patří aniontové detergenty, které ve vodném prostředí disociují a nesou záporný náboj. Jedná se zejména o látky jako karboxyláty, sulfonáty, sulfáty a fosfáty s nejčastěji lineárními uhlíkovými řetězci. Kationty jsou nejčastěji sodný, draselný nebo amonný. Velkým negativem ionogenních detergentů je reaktivita s vápennými ionty rozpuštěnými ve vodě, které reagují za vzniku nerozpustných solí, čímž ztrácejí svou účinnost. Reaktivita jednotlivých typů detergentů této skupiny se avšak liší. Karboxyláty těmito reakcím podléhají nejvíce, naopak sulfonáty a sulfáty jsou snadno hydrolyzovatelnými kyselinami, a proto tolik nepodléhají těmto reakcím. Molekulu sulfonátového typu detergentu můžeme vidět na Obrázek 17. [38, 39]

1.9.1.2 Kationtové detergenty

Kationtové detergenty jsou ve většině případů kvarterní amonné soli, jejichž anion je bromid či chlorid. Jsou pH stálé a kompatibilní s ostatními ionty. Často se vyskytují molekuly s jedním nebo dvěma nepolárními řetězci, kdy molekuly s jedním uhlíkatým řetězcem jsou rozpustné ve vodě a molekuly s dvěma v organických rozpouštědlech. [38, 39]

1.9.1.3 Amfolitické detergenty

Poslední podskupinou ionogenních detergentů jsou amfoterní tenzidy, které jsou velice pH citlivé. Jejich vlastnosti se mění podle pH prostředí, ve kterém se nacházejí, protože to určuje míru disociace. Nejsou používány kvůli jejich vysoké ceně. [38, 39]

1.9.2 Neionogenní detergenty

Neionogenní tenzidy tvoří velkou skupinu povrchově aktivních látek. Z hlediska struktury mají opět dvě hlavní části, tedy hydrofilní a hydrofobní. Hydrofobní část je totožné povahy jako v případě ionogenních tenzidů, tedy uhlíkatý řetězec nebo aromát. Hydrofilní část je však často tvořena polyoxyetylenovým nebo polyoxopropylenovým řetězcem, který je poměrově mnohem větší než v případě ionogenních detergentů. Často nabývá velikosti nepolární části, nebo je dokonce větší. Největším rozdílem od ionogenních detergentů je fakt, že detergenty této skupiny nedisociují ve vodném prostředí, tedy jejich polarita bývá nižší než u detergentů z předešlé skupiny. [38, 39]

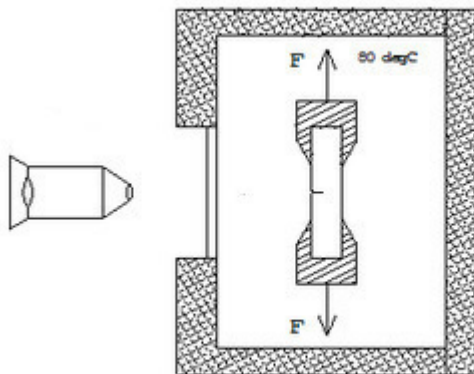
Důsledkem toho, že hydrofilní část nedisociuje, interaguje hydrofilní část s molekulami vody pomocí vodíkových můstků, které se vytvářejí mezi vodíkovými atomy molekul vody a kyslíkovými atomy, které jsou součástí polyoxyetylenového nebo polyoxopropylenového řetězce, resp. s volnými elektronovými páry na kyslíku. Jejich rozpustnost je ovlivněna velikostí hydrofobní, ale především hydrofilní částí, tedy záleží na počtu monomerních jednotek v hydrofilním řetězci. S jejich počtem klesá výrazně rozpustnost detergentu. Dále je jejich změna rozpustnosti velmi citlivá na změnu teploty. Při zvyšování teploty dochází ke snižování jejich rozpustnosti. Při určité teplotě, tzv. *Cloud point*, dochází k zakalení původně čirého roztoku vlivem přerušení vodíkových můstků mezi atomy kyslíku a molekulami vody. Tento jev lze považovat za vratnou dehydrataci hydrofilního řetězce. Velkou výhodou neionogenních detergentů je jejich velmi velká odolnost vůči solím v roztoku, protože nedochází k jejich inhibici.[38, 39]

1.10 Metody měření SCG v polyetylenu

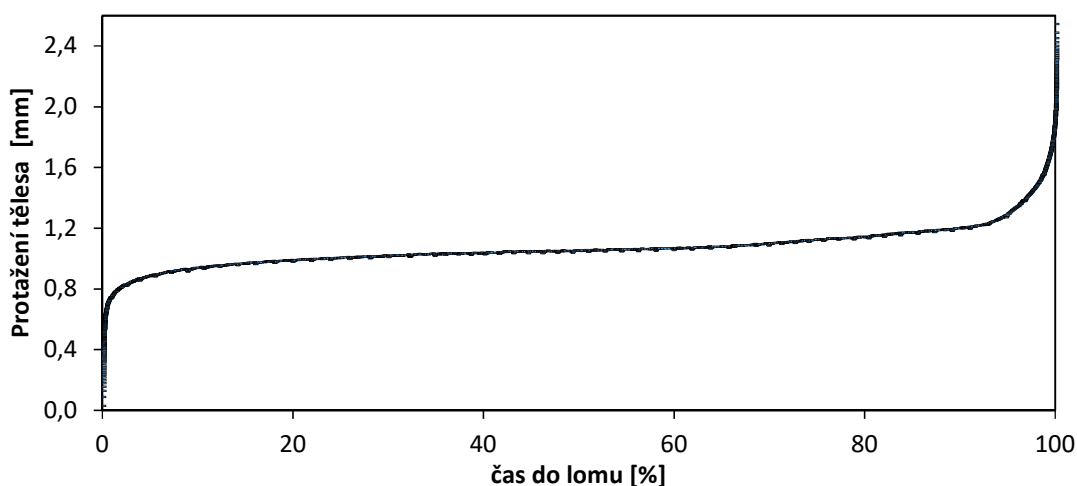
1.10.1 The Pennsylvanian Notch Tensile test – PENT

Prvním metodou pro měření SCG v polyetylenu je Pennsylvanian Notch Tensile test neboli PENT. Tato metoda je popsána normou ISO 16241, která je založena na předcházející ASTM F 1473, sepsané skupinou prof. Normana Browna z Univerzity v Pensylvánii. Norma uvádí přesně dané podmínky výroby zkušebních těles, tedy konkrétní teploty a tlaky při lisování, rychlosti chlazení, dále je také definována tvorba vrubů. Velikost vrubů jsou dána – tři na tělese tvaru kvádra s obdélníkovou podstavou. Navíc také norma připouští tělesa odebraná z trubek. Měření probíhá pomocí horizontálního mikroskopu s velkou ohniskovou vzdáleností umístěného přímo před komorou se zatíženým vzorkem. Zkouška zpravidla probíhá při zvýšené

teplotě 80 °C. Měří se rozevírání hlavního vrubu, standardní průběh měření lze vidět na Obrázek 18.[16, 40, 41]



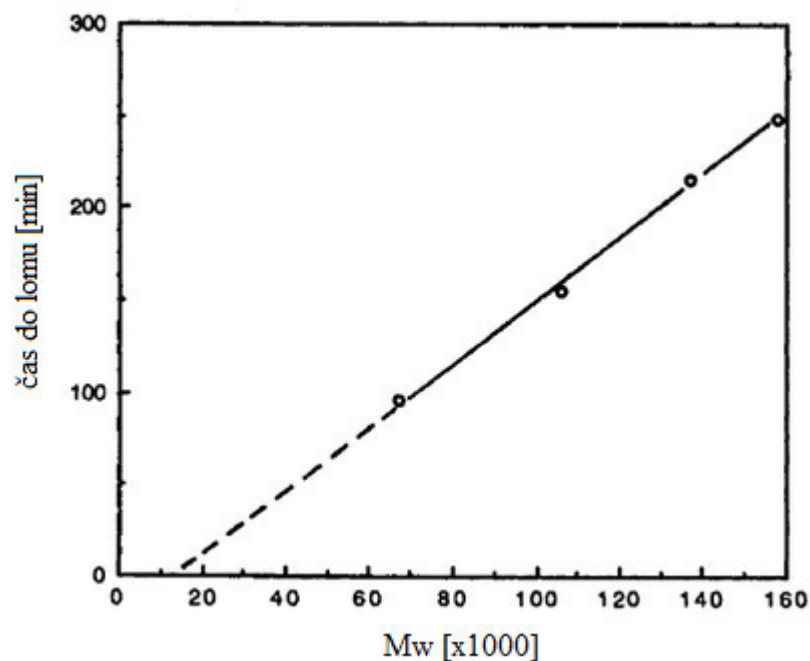
Obrázek 18: Schéma PENT testu [16]



Obrázek 19: Průběh PENT testu[40]

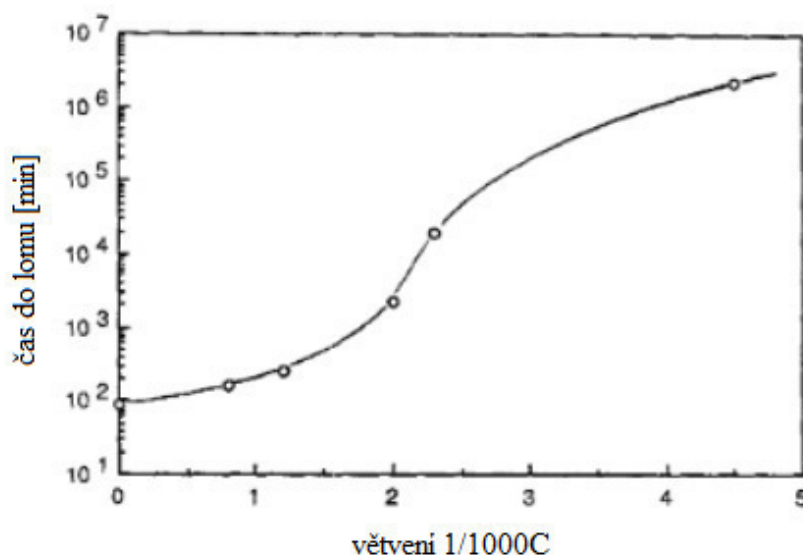
1.10.1.1 Vliv morfologie HDPE na průběh PENTu

Při provedení PENTu, který byl popsán v předešlé kapitole 1.10.1, byl u vzorku polyetylenu (HDPE) při 80 °C a 2.4 MPa popsán vliv střední molekulové hmotnosti. Ukázalo se, že s rostoucí střední molekulovou hmotností roste přímo úměrně životnost, jak lze vidět na Obrázek 20. Zajímavostí je, že při aproximaci závislosti zjistíme, že u materiálu se střední molekulovou hmotností přibližně 10^4 g/mol dochází téměř k okamžitému selhání materiálu. [28]



Obrázek 20: Závislost času do lomu na molekulové hmotnosti [28]

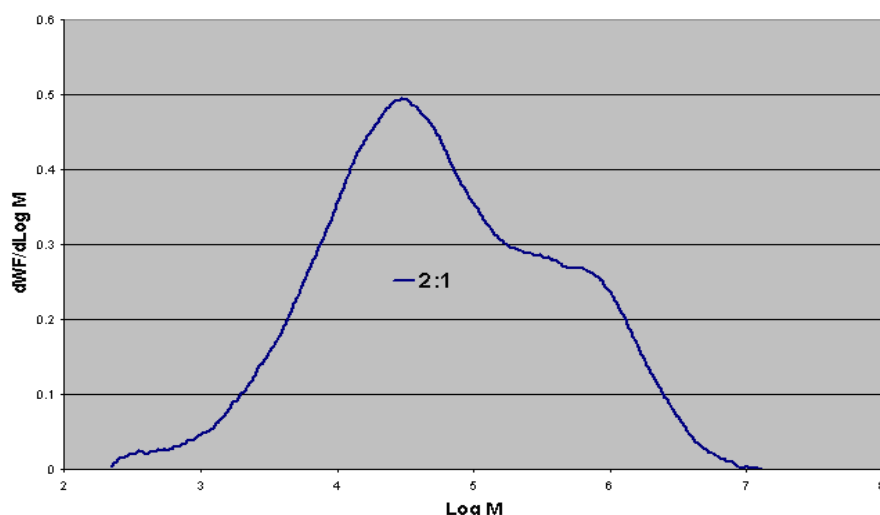
Od molekulové hmotnosti se totiž odvíjí podíl krystalické a amorfni fáze a vzájemné propojení lamel pomocí řetězců. Ještě znatelnější pozitivní efekt na životnost materiálu má četnost postranních větví, kde již se nejedná o lineární závislost (Obrázek 21, levá část). Větvení je možné řízeně dosáhnout při syntéze kopolymerního HPDE zavedením butenových nebo hexenových větví. Důležité je také uvést, že záleží na koncentraci větví vzhledem k distribuci molekulové hmotnosti řetězců. Větvení u nízkomolekulárních frakcí má menší vliv než u vysokomolekulárních, protože u těch roste šance, že četnost zapojení řetězců v různých lamelách je větší. Vliv distribuce molekulové hmotnosti bude probíráán v další kapitole. [16, 28, 32, 42]



Obrázek 21: Vliv větvení na čas do lomu [28]

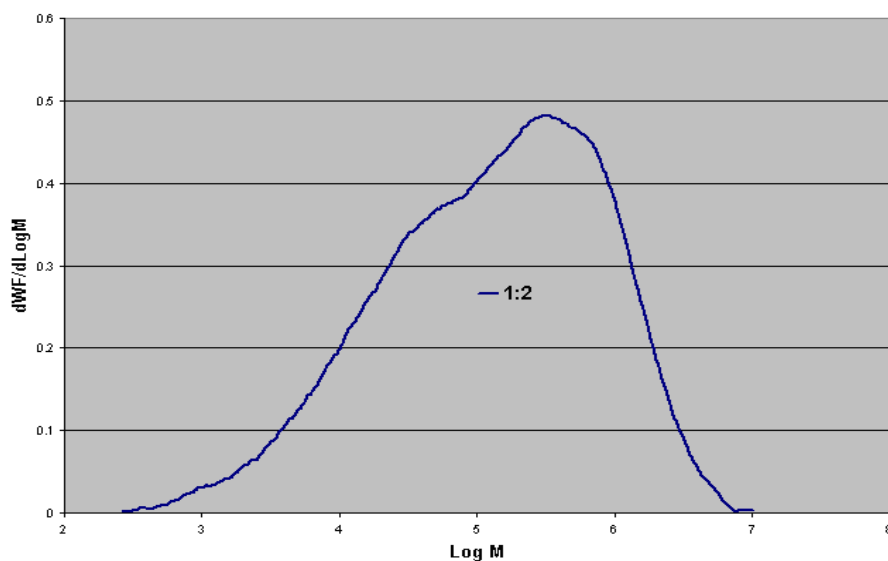
1.10.1.2 Vliv distribuce molekulové hmotnosti HDPE na průběh PENT

Jak bylo uvedeno výše, distribuce molekulové hmotnosti je dalším parametrem, který má vliv na mechanické vlastnosti i další zpracování. Pokud v systému převládá nízkomolekulární frakce, materiál je lehký zpracovatelný na úkor jeho mechanických vlastností. S rostoucím zastoupením vysokomolekulární frakce má materiál lepší mechanické vlastnosti, avšak zpracovatelnost se zhoršuje. Obecně se u polymerů můžeme setkat s monomodální nebo bimodální distribucí. V prvním případě jde o systém, kdy četnost jedné molekulární fáze je majoritní a ostatní jsou minoritní. [40]



Obrázek 22: Bimodální distribuce molekulové hmotnosti HDPE, poměr četností nízkomolekulární frakce ku vysokomolekulární 2:1[40]

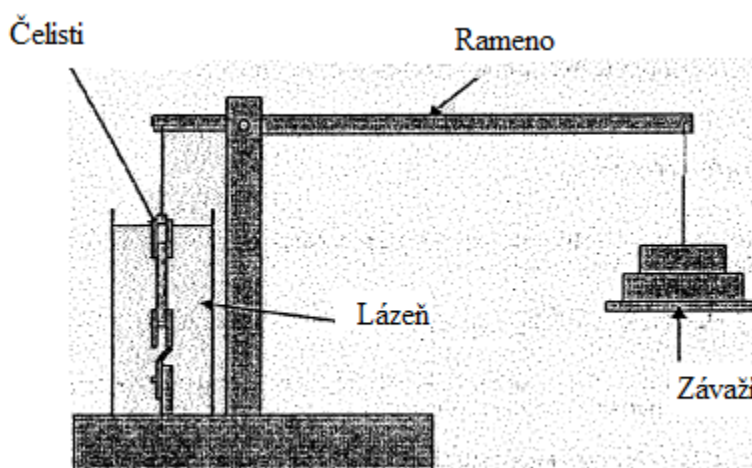
V bimodálním systému najdeme dvě majoritní frakce, kdy jedna je nízkomolekulární a druhá vysokomolekulární. To má značnou výhodu oproti monomodálnímu systému, protože systém s bimodální distribucí lze snadno zpracovávat a materiál má stále vyhovující mechanické vlastnosti. U těchto systémů také velice závisí na poměru četností nízkomolekulárních a vysokomolekulárních fází. Obecně lze konstatovat, že s rostoucí vysokomolekulární fází dochází ke zlepšení mechanických vlastností a naopak. U materiálu s molekulovou hmotností v zastoupení poměru 2:1 nízkomolekulární ku vysokomolekulární měl materiál čas do lomu 59 h pro PENT při vkládaném napětí 2,4 MPa a 80 °C. Při volbě poměrového složení majoritních molekulových hmotností 1:2, Obrázek 21, doba do lomu nenastala ani po jednom roce měření.[40]



Obrázek 23: Bimodální distribuce molekulové hmotnosti HDPE, zastoupení nízkomolekulární frakce ku vysokomolekulární 1:2[40]

1.10.2 Full Notch Creep Test – FNCT

Tato metoda je popsána v normě ISO 16770. Původně byla publikována podle autorů Iimura a Fliebnera v roce 1987. Na rozdíl od PENT je u FNCT vrubováno těleso kolem celého obvodu vzorku do stejné hloubky, která je $17 \pm 2\%$ celkové tloušťky vzorku. Vzorek je nejčastěji hranol ale se čtvercovou podstavou. Dalším rozdílem od PENTu je prostředí, ve kterém měření vlivu SCG probíhá. Používají se roztoky detergentů, které urychlují proces SCG, a tím zkracují délku testu. Další alternativou je 2NCT test, neboli 2-Notch Creep test, který je totožný provedením FNCT, avšak jak z názvu vyplývá, vzorek je opatřen pouze 2 dvěma vruby. [16, 40, 41]



Obrázek 24: Schéma FNCT testu [16]

1.10.3 Metodika vyhodnocení FNCT testu

Rozdíl mezi FNCT a PENT testy je také v jejich vyhodnocení. U FNCT dojde k zavěšení tělesa, zanoření do temperované lázně s detergentem, kde je temperováno po danou dobu. Měření času se spustí se zatížením vzorku, a měří se čas do lomu, který je hlavním měřeným parametrem. Experimentální stanice, na které probíhalo měření praktické části diplomové práce, umožňuje

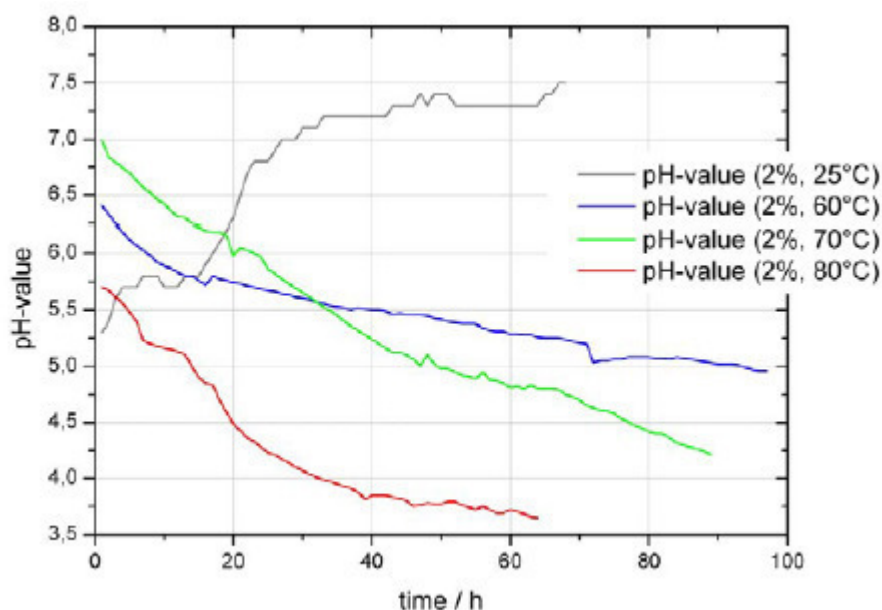
The graph displays the relationship between voltage (Napětí) and time to failure (Čas do lomu). The x-axis represents voltage, ranging from 3.0 to 5.0. The y-axis represents time to failure, ranging from 15 to 45. A black regression line shows a negative correlation. A red line marks the point (4.0, 30.2), which is the intersection of the regression line and the vertical line at x=4.0.

Napětí	Čas do lomu
3.2	40.5
3.3	38.0
3.3	40.0
3.7	31.5
3.7	32.5
3.8	33.0
4.2	28.0
4.2	29.0
4.2	29.5
4.7	22.0
4.7	24.0
4.7	25.0

1.10.4 Vliv aktivního prostředí na průběh FNCT

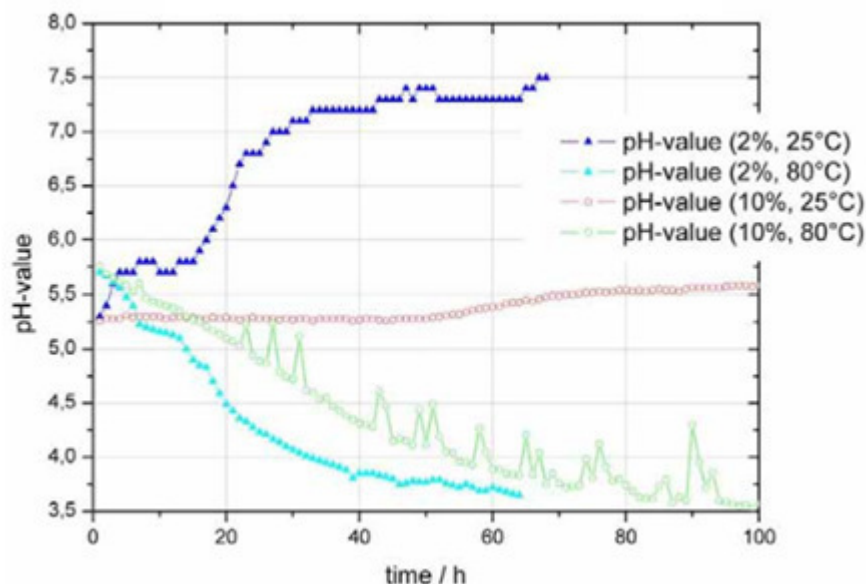
CCCCCCCCCc1ccc(cc1)OCCO

28



Obrázek 27: Grafické znázornění závislosti hodnoty pH na čase 2% Arkopalu o různých teplotách měření [41]

Při normální teplotě dochází také ke změně hodnot pH, avšak hodnoty pH s časem rostou. Dále se ukázalo, že roli hraje i rozdílná koncentrace. Je zjevné (Obrázek 28), že degradace 10% roztoku Arkopalu probíhá velmi pomalu při 25 °C v porovnání s 2% roztokem při stejné teplotě. Pokud dojde ke zvýšení teploty na 80 °C, dochází k očekávanému poklesu pH, avšak opět pokles pH hodnot je pozvolnější, než je tomu při 2% koncentraci. Tento efekt je pravděpodobně způsoben tím, že molekuly v 10% roztoku jsou blokovány a nemohou přijít do kontaktu s kyslíkem. V normě ISO 16770 je uvedeno, že roztok Arkopalu před použitím musí být temperován po 330 h a následně může být používán maximálně 2500 h.[41]



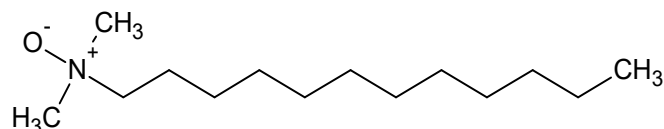
Obrázek 28: Grafické znázornění časové závislosti hodnoty pH u roztoků o různých koncentracích a teplot [41]

2 Praktická část

2.1 Použité materiály

2.1.1 Detergenty

Pro urychlení efektu SCG při FNCT byly připraveny 2% vodné roztoky dvou detergentů, a to Arkopal N110 a Dehytonu PL, dále byla použita destilovaná voda. Arkopal N110 je neionogenní detergent, příprava jeho vodných roztoků je velice časově náročná, z důvodu jeho pomalého rozpouštění. Není náchylný na přítomnost iontů ve vodě. Jak bylo uvedeno výše, není chemickým individuem, ale směsí.



Obrázek 29: Molekula Dehytonu PL

Dehyton PL (Obrázek 29) patří do skupiny amfoterních surfaktantů, jejichž polární část je tvořena dvěma opačně nabitými skupinami, kladně nabitá část je velmi často amonium a záporně nabitá část je obecně tvořena karboxylátem. Jejich vlastnosti jako pění, smáčet povrch atd. jsou velmi pH senzitivní. Strukturně se jedná o lauryldimethylamin oxid. Příprava roztoků je mnohem snadnější než u Arkopal N110.

Tabulka 2: Souhrn použitých detergentů

Látka	M _w [g/mol]	Počet etoxylátových skupin	Počet uhlíků hydrofobního řetězce
Arkopal N110	724	11	9
Dehyton PL	271	-	12

2.1.2 HDPE

Pro sledování vlivů různých podmínek v praktické části u FNCT a PENT v předložené diplomové práci byl použit typ kopolymerního HDPE, a to LITEN VB85 vyroben v podniku UNIPETROL RPA s.r.o., který využívá plynofázní polymerační proces za použití heterogenních katalytických systémů. Jde o etylen-hexen kopolymer s širokou distribucí molekulové hmotnosti, který má dobrou zpracovatelnost, houževnatost, vysokou odolnost vůči korozi v napětí. Z tohoto materiálu se nejčastěji vyrábí desky, folie či se z něj svařují nádoby.

Tabulka 3: Charakteristické vlastnosti použitého materiálu

Materiál	VB85
Hustota [kg/m ³]	946
Počet bočních větví [1/1000C]	3,11
Mez kluzu (23 °C) [MPa]	24,24
Tažnost na mezi kluzu [%]	10,59
MFR (190°C/2,16kg) [g/10min]	0,12

2.1.3 Příprava vzorků

2.1.3.1 Vzorky pro FNCT

Z výše zmíněného materiálu byly vylisovány desky v uzavřené formě v hydraulickém lisu s vyhřívanými lisovacími deskami, které bylo možné řízeně chladit. Z vylisovaných desek byla

následně vyfrézována zkušební tělesa. Desky byly vylisovány za specifických podmínek, které jsou uvedeny v Tabulka 4, rozměry zkušebních těles jsou uvedeny v Tabulka 5.

Tabulka 4: Podmínky pro lisování vzorku

Tloušťka [mm]	Teplota [°C]	Rychlost chlazení [°C/min]	Čas předehřátí [min]	Tlak [MPa]	Doba působení [min]
10	200	$3,5 \pm 1,5$	25	10	40

Tabulka 5: Rozměry vzorků pro FNCT

Vzorek	Délka [mm]	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Hloubka vrubu [mm]
A	100 ± 10	$10,0 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,1$	1,6

2.1.3.2 Vzorky pro PENT

Vzorky pro PENT byly vyrobeny za stejných procesních podmínek jako vzorky po FNCT. Rozměry tělesa použitého pro PENT jsou uvedeny v Tabulka 6. Tvorba vrubu na vzorku pro PENT lze vidět na Obrázek 30. [43]

Tabulka 6: Rozměry vzorků pro PENT [43]

Vzorek	A
Délka [mm]	50
Šířka [mm]	25
Tloušťka [mm]	10
Hloubka hlavního vrubu [mm]	3,5
Hloubka postranního vrubu [mm]	1



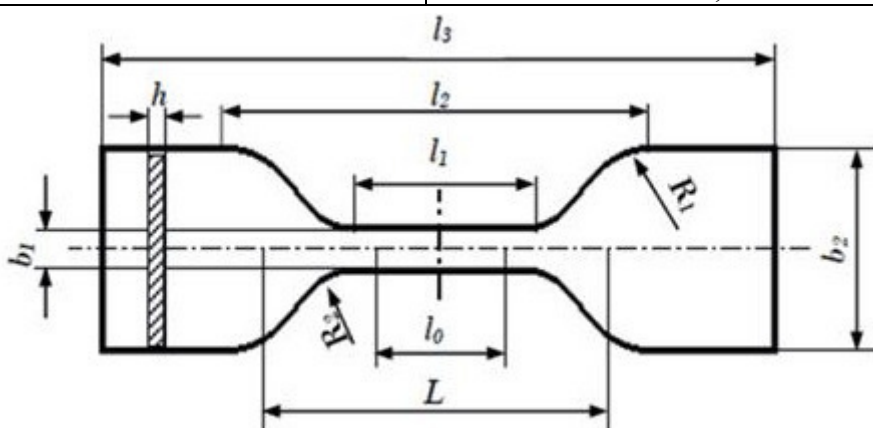
Obrázek 30: Vrubování vzorku pro PENT

2.1.3.3 Vzorky pro tahovou zkoušku

Dále byly připraveny vzorky pro tahové zkoušky. Procesní podmínky přípravy jsou shodné s přípravou vzorků pro FNCT a PENT. Rozměry jsou uvedeny v Tabulka 7 a schéma vzorku na Obrázek 31.

Tabulka 7: Parametry vzorku pro tahovou zkoušku

Parametr	Rozměr [mm]
L	-
l_0	$12,5 \pm 0,1$
l_1	$16,5 \pm 1,0$
l_2	$50,0 \pm 2,5$
l_3	60
R_1	$12,5 \pm 1,0$
R_2	$7,0 \pm 0,5$
b_1	$3,0 \pm 0,2$
b_2	$12,5 \pm 0,5$
h	1,0



Obrázek 31: Schéma vzorku pro tahovou zkoušku

2.2 Měření experimentálních dat

Měření experimentálních dat probíhalo na několika zařízeních. Experimentální data FNCT testů byla měřena na dvou stanicích. První experimentální stanice je schopna měřit tři vzorky současně. Detergent se nachází v nádobách, kde je temperován na požadovanou teplotu. Rozmezí teplot se pohybuje od 30 °C do 90 °C,



Obrázek 32: Malá experimentální stanice

Pro tuto experimentální stanici je potřeba přibližně 2,5 l roztoku detergentu, příprava či výměna detergentu je časově nenáročná. Při temperaci nebo měření dat dochází k odpařování vody z roztoku detergentů v jednotlivých nádobách, což vede ke zvýšení koncentrace detergentu. Tento problém je vyřešen zásobníkem s vodou. Koncentrační změny byly změřeny v rámci bakalářské práce [44] a bylo zjištěno, že změna koncentrace nijak neovlivňuje průběh měření. Zařízení je osazeno digitálními úchylkoměry, které umožňují zaznamenávat změny prodloužení těles rozlišením 1 μm . Záznamy jsou následně zpracovány a vynášeny do grafu na počítači.

Dále testy FNCT probíhaly na velké experimentální stanici, na která lze měřit až 12 vzorků současně. Zkušební tělesa byla v obou případech upnuta do čelistí a umístěna do experimentální stanice, kde byly v roztoku detergentu temperovány po dobu 24 hodin. Po temperaci byly vzorky zatíženy a tím bylo zahájeno měření. Záznam měření byl zpracován obdobně jako v případě malé experimentální stanice (Obrázek 33).

Hmotnost závaží pro aplikované ligamentální napětí je počítáno podle rovnice:

$$M = \frac{A \cdot \sigma}{9,81 \cdot R}, \quad (3)$$

kde A je plocha ligamentu, σ je ligamentální napětí a R představuje pákový poměr závěsu. Po lomu vzorku byla určena skutečná plocha ligamentu pomocí měřicího mikroskopu NIKON MM-60



Obrázek 33: Experimentální stanice pro FNCT (levá část) a PENT (pravá část)

Pro měření testů PENT bylo použito několik experimentálních stanic (Obrázek 33). V komoře je možné měřit současně 2 vzorky. Komoře je uvnitř temperována. Vzorky byly před měřením zavěšeny a temperovány po 24 h. Následně byly zatíženy a tím se spustilo měření. U PENT testů se měří rozevření trhliny v závislosti na čase. Měření rozevření trhliny probíhá pomocí horizontálního mikroskopu v určitých časových intervalech.

Dalším použitým zařízením byl Instron 3366 se siloměrnou hlavou 5 kN, na kterém byly měřeny tahové zkoušky. Rychlost deformace byla nastavena na 20 mm/min. Deformace byla měřena pomocí videoextenzometru s počáteční vzdáleností bodů od 10 mm do 12 mm. Teplotní rozsah měření se pohyboval od 23 °C do 90 °C.

Dále byl použit světelný mikroskop NIKON SMZ25 pro studium lomových ploch společně. Pro proměření spekter v oblasti UV/VIS byl použit UV/VIS/NIR spektrometr Lambda 900.

3 Výsledky

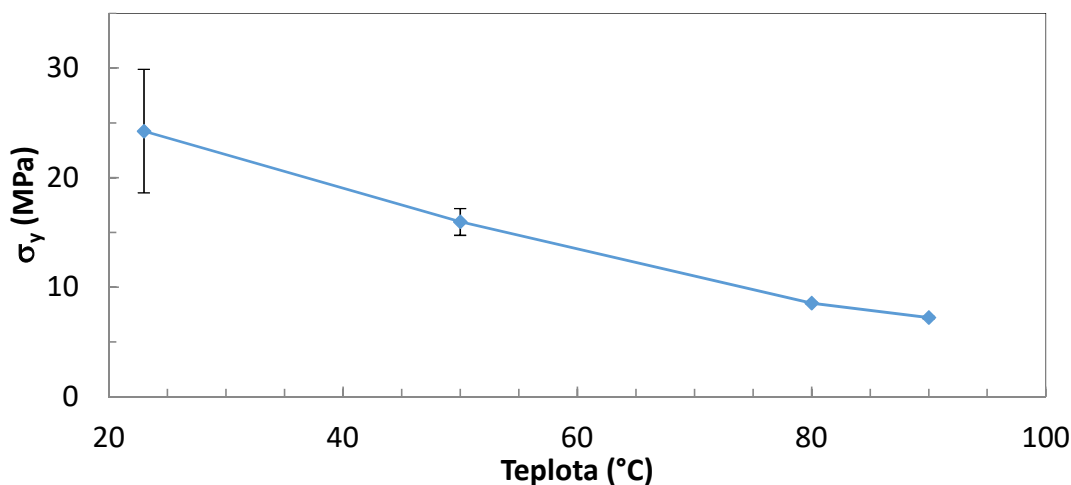
3.1 Mez kluzu

Nejprve byly provedeny tahové zkoušky při různých teplotách. Podle výsledků je zřejmé, že s rostoucí teplotou hodnota napětí pro mez kluzu se snižuje (Tabulka 8 a Obrázek 34). Je to způsobeno visko-elastickou povahou materiálu, jako bylo vysvětleno v kapitole 1.3.2. S rostoucí teplotou se více projevuje viskózní složka, tečení materiálu.

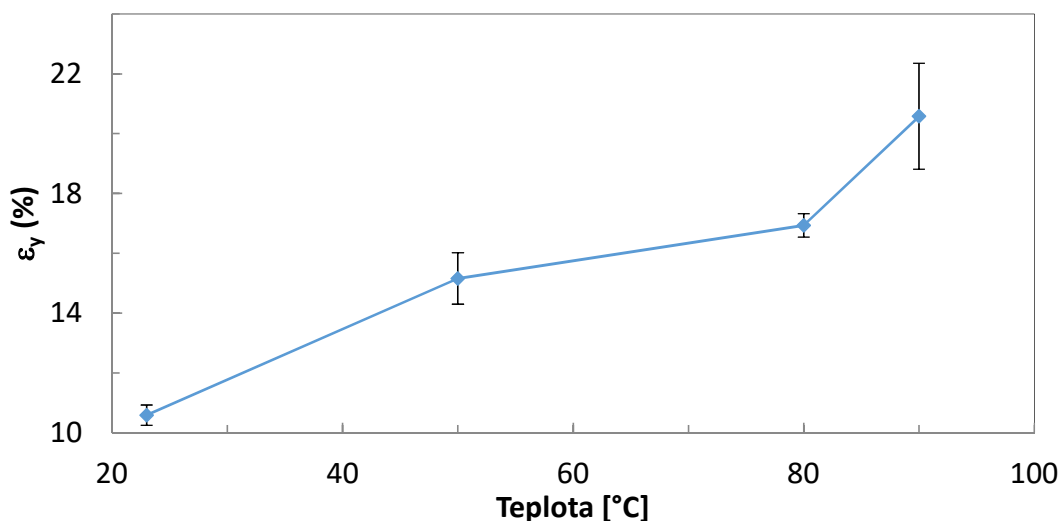
Tabulka 8: Shrnutí výsledků z tahové zkoušky v bodě mezi kluzu

Teplota [°C]	Napětí [MPa]	Protažení [%]
23	24±6	10,6±0,3
50	16,0±1,2	15,2±0,9
80	8,55±0,07	16,9±0,4
90	7,22±0,11	20,6±1,8

Dále se vliv teploty projevil na celkovém poměrném protažení v bodě meze kluzu. Protažení tělesa se zvětšovalo s rostoucí teplotou (Obrázek 35). Hodnoty napětí a deformace na mezi kluzu jsou uvedeny ve výše uvedené tabulce (Tabulka 8).



Obrázek 34: Závislost hodnoty napětí v mezi kluzu na teplotě, rychlost deformace 20 mm/min



Obrázek 35: Vliv teploty na poměrné protažení těles na mezi kluzu

3.2 Vliv teploty a prostředí na čas do lomu pro FNCT

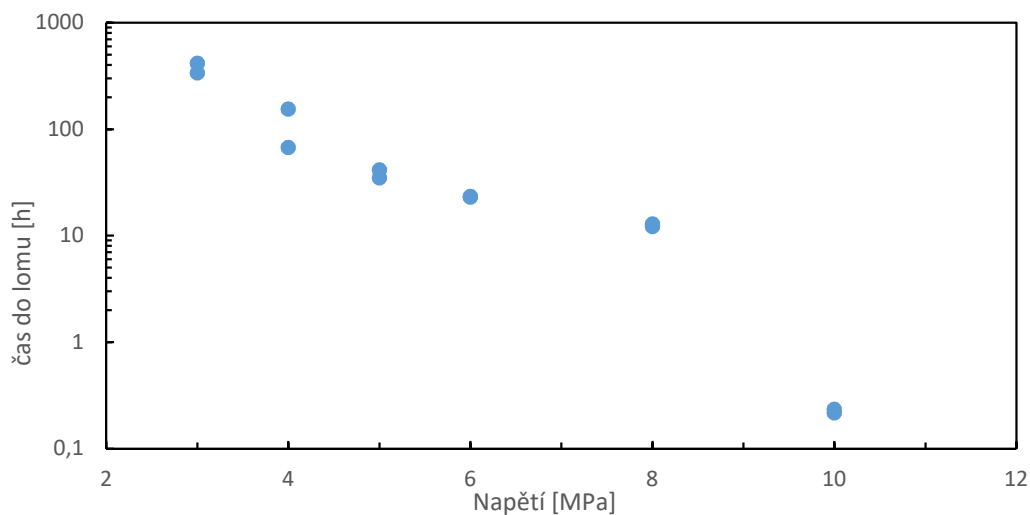
3.2.1 Lomové chování v roztoku Arkopalu N110

3.2.1.1 Lomové chování pro různá napětí při konstantní teplotě

Byly zvoleny dva postupy měření FNCT podle teploty a napětí, kdy jeden parametr zůstal konstantní a druhý byl proměnný. Při konstantní teplotě 80 °C byly proměřeny časy do lomu pro daná napětí uvedená v Tabulka 9. Nejistota jednotlivých měření je maximálně 5 s, která vzniká při spuštění a v závěru měření, kdy časy do lomu odpovídají přetržení tělesa. Závislost času do lomu na aplikovaném napětí lze vidět na Obrázek 36. Z hodnot je patrné, že s rostoucím napětím klesá čas do lomu, a to přibližně lineárně v semi-logaritmických souřadnicích.

Tabulka 9: Shrnutí výsledků pro měření FNCT při 80 °C a různých hodnotách napětí

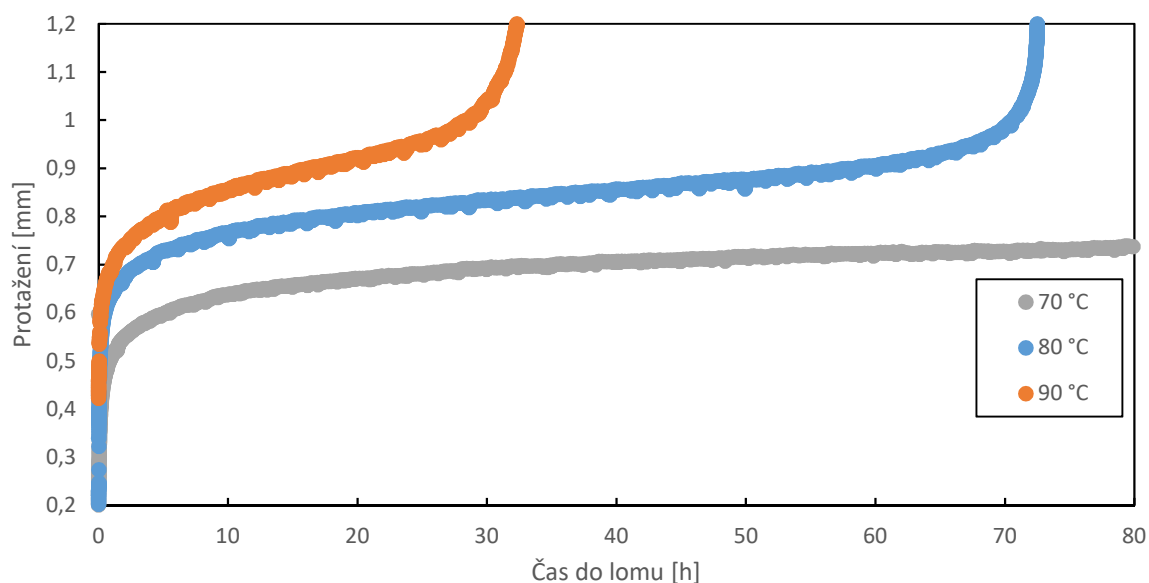
Hodnota napětí [MPa]	Čas do lomu pro jednotlivá tělesa [h]	
3	413,83	337,82
4	137,56	67,10
5	41,53	34,90
6	22,95	23,27
8	12,12	12,85
10	0,23	0,22



Obrázek 36: Závislost napětí na času do lomu v 2 % roztoku Arkopalu N110 při teplotě 80 °C

3.2.1.2 Lomové chování pro různé teploty při konstantním napětí

Druhým zvoleným postupem bylo proměření závislosti času do lomu na teplotě. Byly vybrány tři různé teploty: 70; 80 a 90 °C při napětí 4 MPa. Bylo měřeno protažení těles v čase společně s časem do lomu. S rostoucí teplotou značně klesá čas do lomu, jak lze vidět na Obrázek 37. Výsledky jsou uvedeny v Tabulka 10.

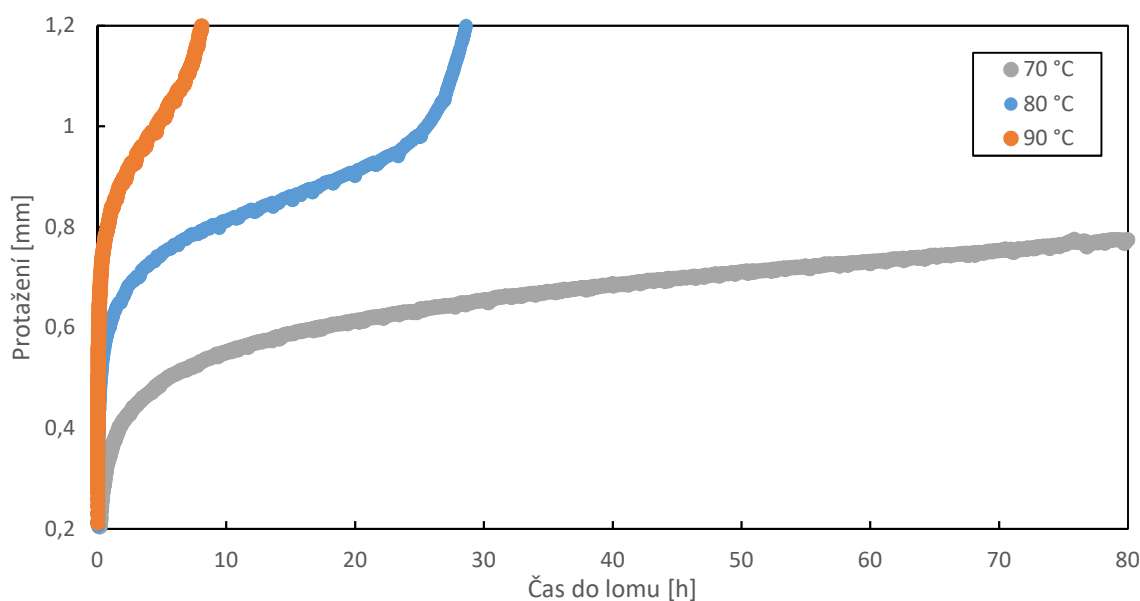


Obrázek 37: Protažení těles s časem v roztoku Arkopalu N110 při ligamentálním napětí 4 MPa

Na Obrázek 37 lze vidět průměrné protažení těles s časem v roztoku Arkopalu N110 při všech měřených teplotách a 4 MPa, které odpovídá standardnímu průběhu měření creepové životnosti s oblastmi primárního, sekundárního i terciálního creepu. Data pro jednotlivé teploty byla zprůměrována.

3.2.2 Lomové chování v roztoku Dehytonu PL

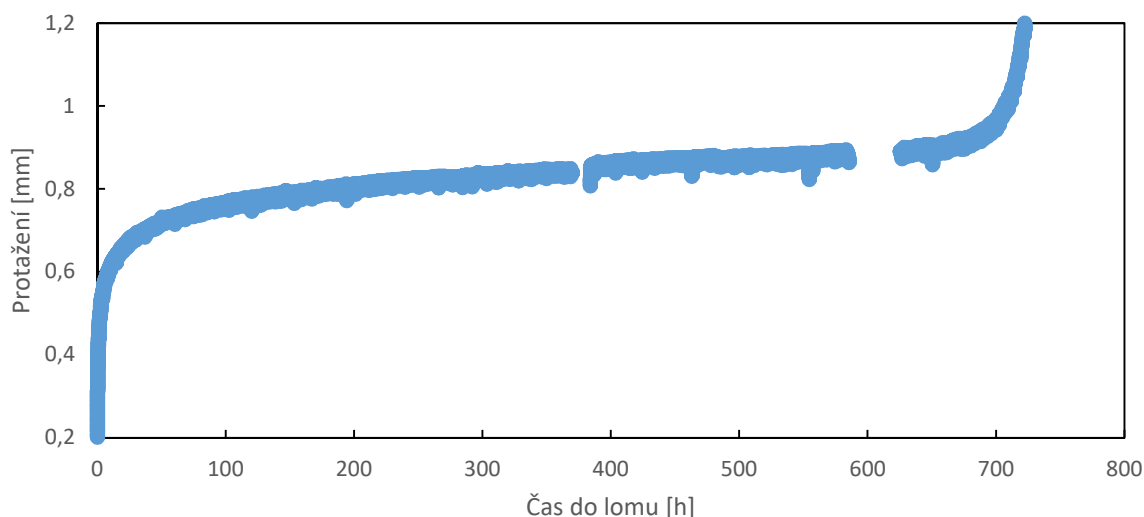
V případě druhého detergentu byly proměřeny teplotní závislosti při stejných podmínkách, tedy 70; 80 a 90 °C a 4 MPa. Projevil se stejný trend u závislosti času do lomu na teplotě jako v případě Arkopalu N110. Časy do lomu jsou nižší pro jednotlivé teploty v porovnání s Arkopalem N110. Porovnání časů do lomu je uvedeno v Tabulka 10.



Obrázek 38: Porovnání průběhu zprůměrovaných křivek pro různé teploty při 4 MPa roztoku Dehytonu PL

3.2.3 Lomové chování v destilované vodě

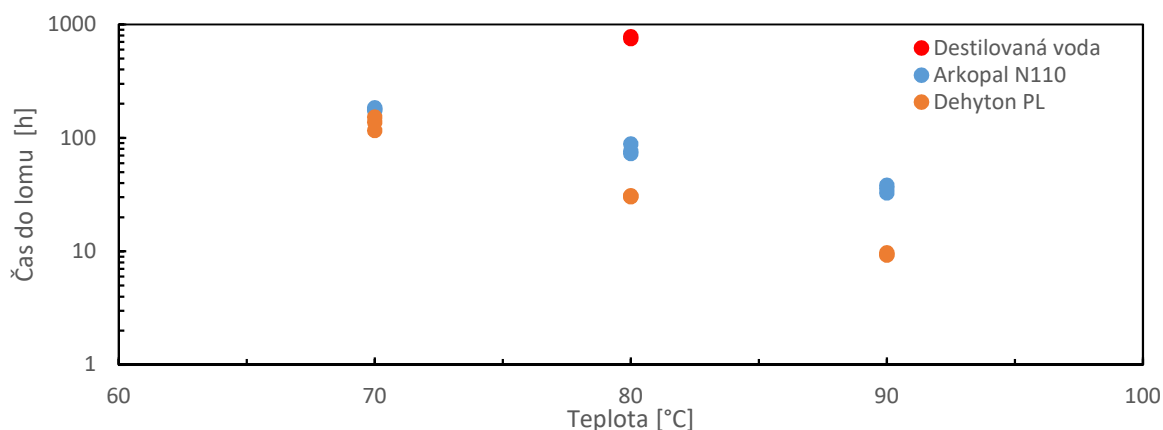
Dalším zvoleným prostředím byla destilovaná voda. Nebyla měřena teplotní závislost, ale měření proběhlo pouze při 80 °C a 4 MPa z důvodu časové náročnosti. Průběh měření lze vidět na Obrázek 39. Časy do lomu při použití destilované vody jsou uvedeny v Tabulka 10 a grafická závislost na Obrázek 39.



Obrázek 39: Průběh potažení s časem v prostředí destilované vody při 80 °C

3.2.4 Souhrn výsledků z FNCT pro různé teploty, různá prostředí a napětí 4 MPa

Porovnáním výsledků se ukazuje, že s rostoucí teplotou prostředí se snižuje čas do lomu. Nejnížší časy do lomu se ukazují při použité 2 % roztoku Dehytonu PL pro jednotlivé teploty. Nejvyšší čas do lomu byl dosažen při použití destilované vody. Časy do lomu jsou uvedeny v Tabulka 10 a jejich závislost na teplotě je uvedena na

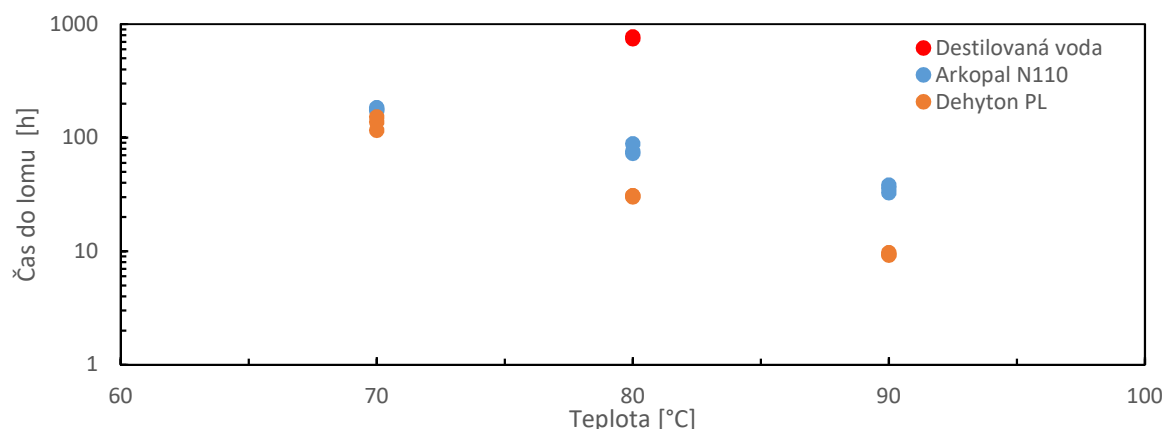


Obrázek 40.

Tabulka 10: Porovnání časů do lomu pro různé teploty a různá prostředí (napětí 4 MPa)

Teplota [°C]	Čas do lomu [h]		
	Voda	Arkopal N110	Dehyton PL
70	-	179±5	136±18
80	740±21	79±8	30,5±0,4

90	-	36±3	9,5±0,3
----	---	------	---------



Obrázek 40: Porovnání časů do lomu pro jednotlivých prostředí při různých teplotách a shodném ligamentálním napětí 4 MPa

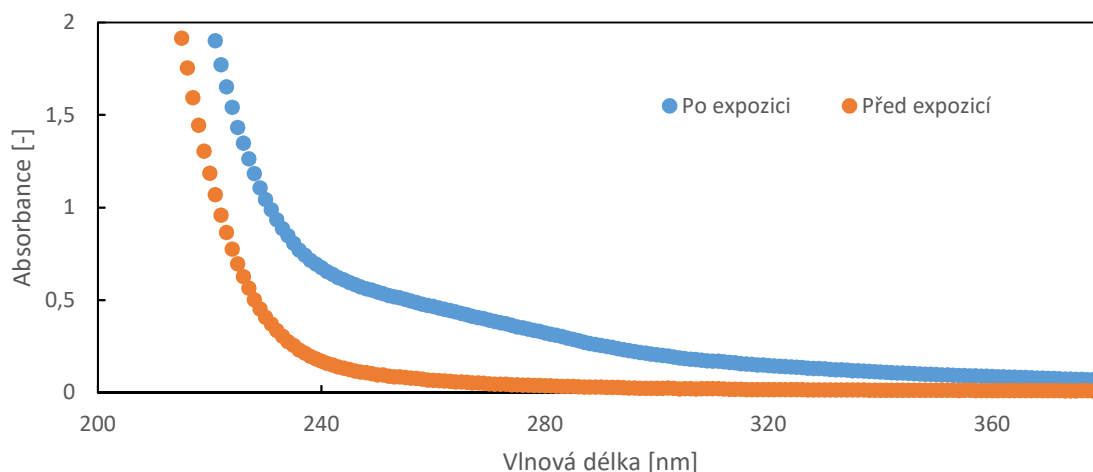
3.2.5 Povrchová napětí a UV/VIS absorpce

V rámci studia vlivu detergentů na průběh FNCT byla změřena povrchová napětí 2% roztoků Arkopalu N110 a Dehytonu PL na počátku měření a po proměření teplotních závislostí. Rozdíl v povrchových napětích na počátku měření a na konci je minimální, a i rozdíl mezi roztoky samotnými. Výsledky jsou uvedeny v Tabulka 11.

Tabulka 11: Povrchová napětí použitých detergentů

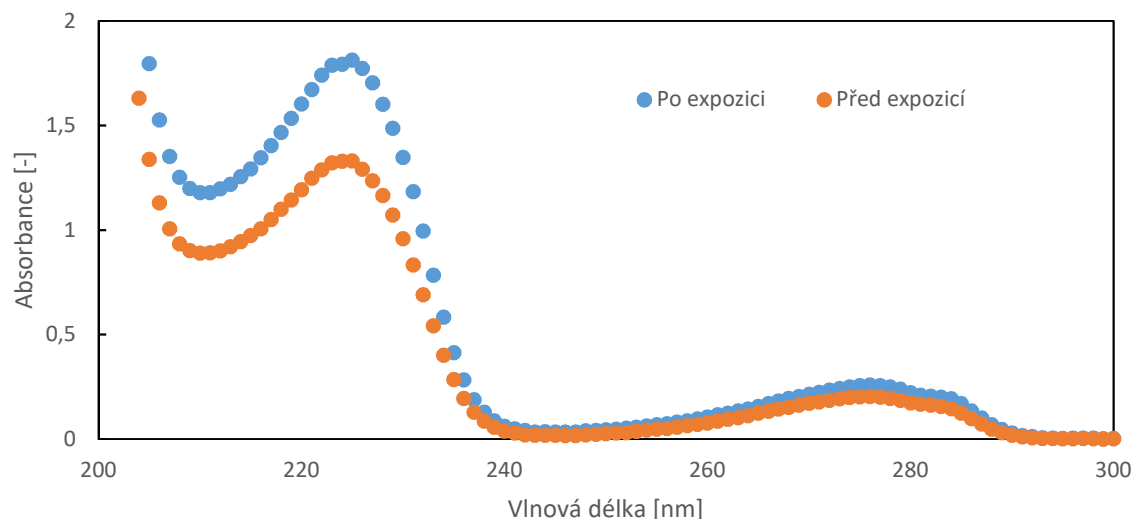
Detergent	Nový [mN/m]	Po expozici [mN/m]
Arkopal N110	33,01±0,02	31,81±0,06
Dehyton PL	32,50±0,01	30,56±0,04

Pro posouzení vlivu expozice za zvýšených teplot na vlastnosti roztoků, bylo proměřeno UV/VIS spektrum 2% roztoku Dehytonu PL. I když Dehyton PL v měřené oblasti UV/VIS nemá absorpční pás, při proměření exponovaného vzorku lze pozorovat na Obrázek 41 rozdíl oproti spektru roztoku před expozicí.



Obrázek 41: Porovnání spekter použitého a nově připraveného 2 % roztoku Dehytonu PL

Obdobně byla proměřena spektra roztoku Arkopalu N110 před expozicí a po expozici. Molekuly Arkopalu N110 v měřené oblasti vlnových délek oproti Dehytonu PL absorpční pás, avšak porovnaná spektra se neliší ve tvaru píků nebo jejich posunu. Rozdíl ve výšce píků u spekter (Obrázek 42) je způsoben koncentračním rozdílem vzorků, jelikož se koncentrace roztoku při experiment FNCT mění.



Obrázek 42: Porovnání spekter roztoků 0,02 % Arkopalu N110 před použitím a po použití

3.3 Vliv teploty a napětí na čas do lomu pro PENT

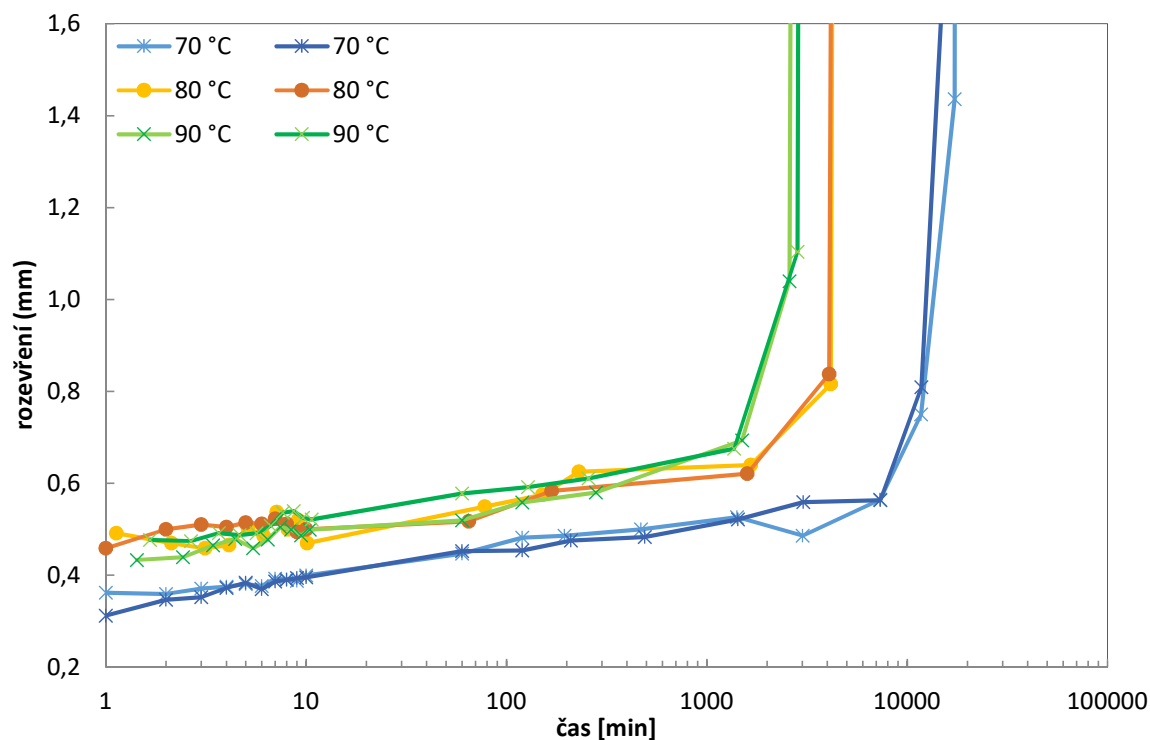
V případě studia vlivu různých podmínek pro PENT byly zvoleny dva parametry, které se měnily, resp. zůstávaly konstantní, a to teplota a napětí. První řada experimentů probíhala při teplotách: 70; 80 a 90 °C při aplikovaném nominálním napětí 2,4 MPa. Druhá řada experimentů probíhala při nominálních napětích 2,0; 2,4 a 2,8 MPa a teplotě 80 °C.

Na Obrázek 43 lze vidět průběh rozevření hlavního vrubu s časem při různých teplotách a aplikovaném napětí 2,4 MPa. Jak je ze změřených dat uvedených v Tabulka 12 zřejmé, s rostoucí teplotou se zkracuje čas do lomu. Pro znázornění grafické závislosti rozevření s časem byly časům, které odpovídají lomům, přiřazeny fiktivní velké hodnoty, protože v čase lomu tělesa je hodnota rozevření nekonečná.

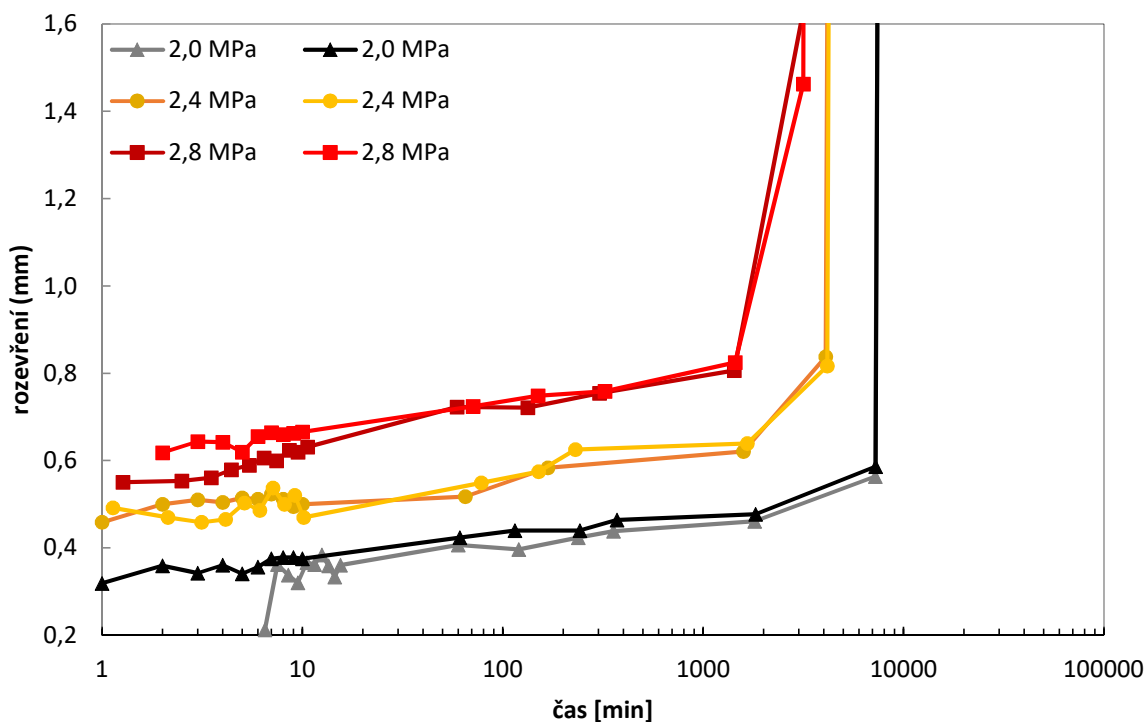
Tabulka 12: Porovnání časů do lomu pro dané podmínky

Podmínky	Časy do lomu pro jednotlivá tělesa [min]					
	70 °C		80 °C		90 °C	
2,0 MPa	-		12427	13535	-	
2,4 MPa	19246	20048	6982	7733	4271	4250
2,8 MPa	-		5090	4550	-	

Dále na Obrázek 44 lze vidět průběh PENTu pro různé hodnoty napětí a pro teplotu 80 °C. Se zvyšujícím se napětím se projevil stejný trend v časech do lomu jako v případě rostoucí teploty, tedy časy do lomu klesají s rostoucím napětím. Z grafické závislosti na Obrázek 44 se dále ukazuje, že počáteční rozevření je větší s rostoucím napětím.



Obrázek 43: Vliv teploty na průběh PENTu při 2,4 MPa



Obrázek 44: Vliv velikosti napětí na průběh PENT při 80 °C

3.4 Studium vztahu mezi délkou šířící se trhliny a rozevřením vrubu

Kromě sledování vlivu teploty a napětí na průběh PENT byl studován vztah mezi rozevřením vrubu a délkou trhliny šířící se tělesem. Postup byl totožný jako pro regulární PENT s tím, že po zvolené době testu bylo těleso zafixováno pryskyřicí, uvolněno závaží, vzorek byl rozřezán

a pomocí světelného mikroskopu byla změřena délka rostoucí trhliny pod kořenem vrubu. Fixace byla provedena pro podmínky 80 °C a napětí 2,4 MPa v časových intervalech 1500 min a 3000 min. Hloubku vrubu a délku rostoucí trhliny lze vidět na Obrázek 52 a srovnání s rozevřením vrubu tělesa lze vidět v Tabulka 13. Malý rozdíl rozevření hlavního vrubu v 1500 min a 3000 min, kterému odpovídá malý rozdíl délky rostoucí trhliny pod hlavním vrubem, je pravděpodobně způsoben tím, že tyto časy odpovídají oblasti sekundárního creepu. Tato oblast je charakteristická pomalým konstantním protažením v čase.

Tabulka 13: Srovnání délek rozevření hlavního vrubu a zón

Čas posledního odečtení [min]	Rozevření [mm]	Délka zóny [μm]
1376	0,529	408
2790	0,567	415

3.5 Snímky lomových ploch

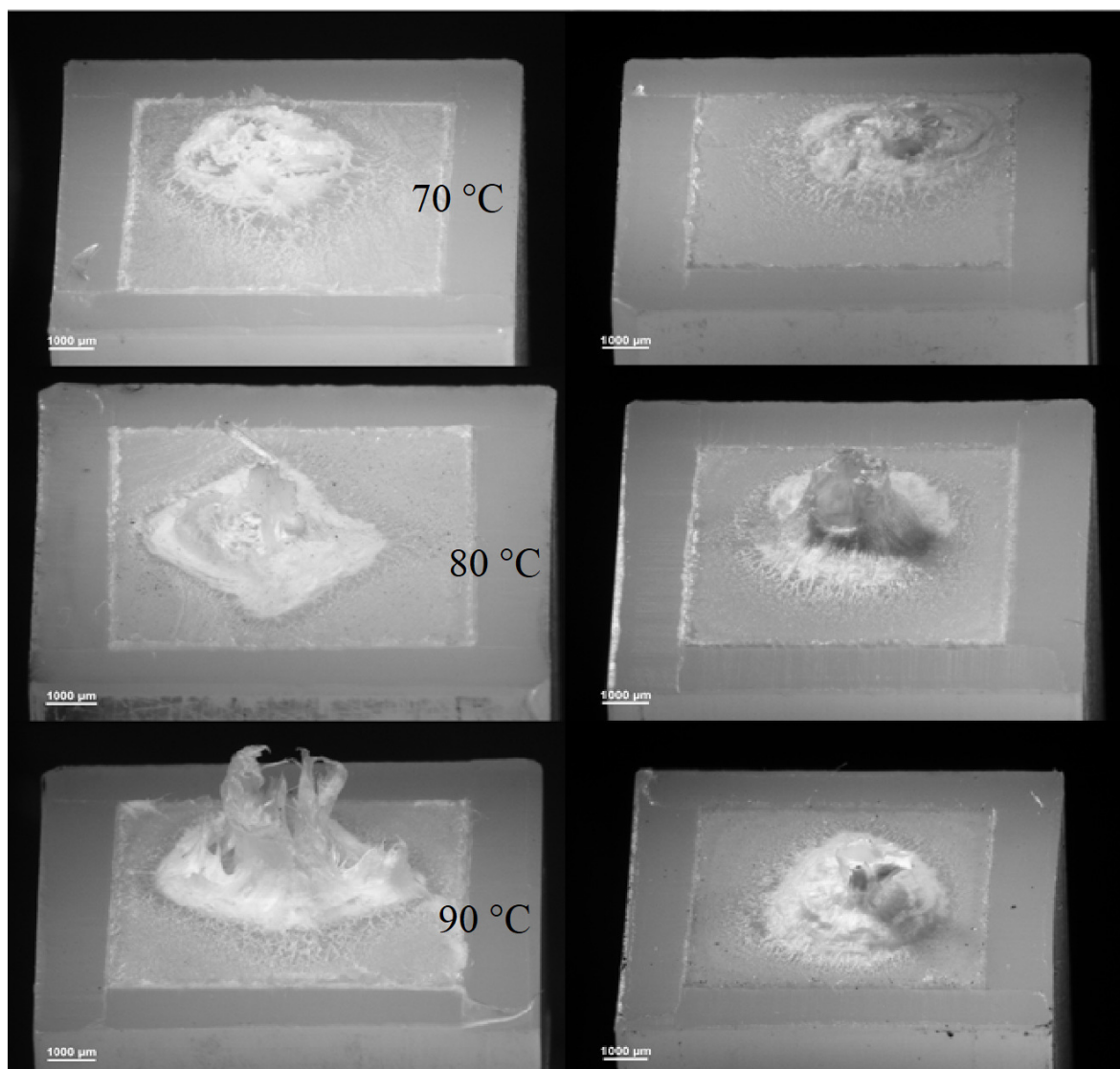
3.5.1 Lomové plochy těles z roztoku Arkopalu N110

Na Obrázek 49 jsou uvedeny lomové plochy vzorků, které byly použity k proměření napěťové závislosti v roztoku Arkopalu N110 při 80 °C. Ze snímků je zřejmý vliv napětí na lomovou plochu těles, jehož důsledkem je rozdílný mechanismus, který vedl ke katastrofickému lomu. Při napětích 3; 4; 5 a 6 MPa je kolem bílé plastické zóny viditelná oblast s malou drsností, která odpovídá křehkému lomu, resp. pomalému šíření trhliny materiálem (SCG). Důsledkem šíření trhliny bylo zmenšení průměru ligamentu a tím zvýšení napětí ve zbylé části materiálu. Zmenšením počáteční plochy vedlo k tomu, že těleso už nebylo v určitý moment schopné přenášet napětí, a došlo k plastické deformaci. Při napětích 8 MPa a 10 MPa po šíření SCG byla zóna pomalého šíření trhliny minimální nebo zcela chyběla. Napětí bylo již vysoké a porušení materiálu nastalo vlivem elasticko-plastické deformace.

3.5.2 Porovnání lomových ploch těles po působení různých prostředí

Jak se ukázalo, s rostoucí teplotou klesá čas do lomu u FNCT. Na snímcích (Obrázek 45) je vidět zvyšující se charakter protažení ligamentu s rostoucí teplotou. Pokud porovnáme lomové plochy těles, na kterých probíhal FNCT v prostředí roztoku Arkopalu N110 a Dehytonu PL, ukázalo se, že při použití 2% roztoku Arkopalu N110 má plastická zóna lomové plochy hranaté ohraničení, které se jeví jako typické. Na rozdíl od lomových ploch těles při použití roztoku Dehytonu PL mají tvar kružnice nebo elipsy.

Pokud porovnáme lomové plochy vzorků z různých prostředí při 80 °C a 4 MPa (Obrázek 53), ukazuje se, že povrch vzorků zatížených v prostředí destilované vody a vzduchu je zcela odlišný od lomových ploch vzorků exponovaných v roztocích detergentů, které jsou si vzájemně podobné i přes malé odlišnosti. Hladká část lomové plochy chybí, je zcela nahrazena velice drsnou strukturou. Na detailním snímku lze pozorovat zdrsnění, které má vzrůstající charakter ve směru k plastické zóně.

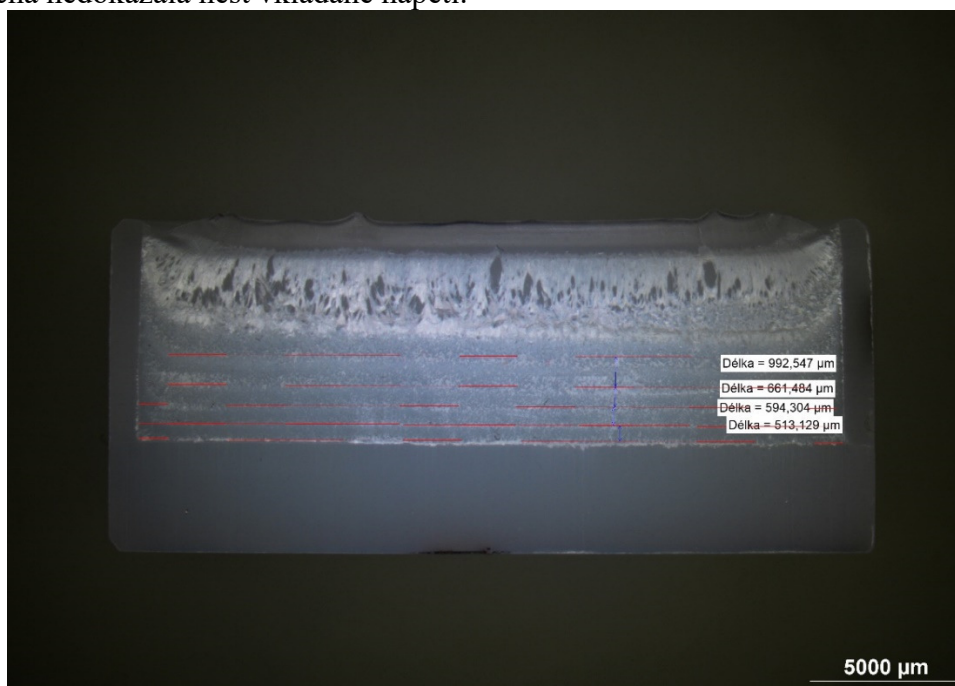


Obrázek 45: Srovnání lomových ploch 2% roztoků detergentů Arkopal N110 na pravé části snímku a Dehytonu PL na levé straně

3.5.3 Snímky lomových ploch těles z PENT

Lomové plochy těles po PENTu jsou zcela odlišné od lomových ploch těles z FNCT kvůli jiné geometrii tělesa a vrubů a také zvoleném prostředí kterým byl vzduch. Další odlišností je výskyt lokálního zdrsňení v jinak hladké zóně, které podléhala šíření SCG (Obrázek 51). Lokální zdrsňení se vyskytuje přes celou plochu ligamentu tělesa v podobně úzkých pásů. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že trhлина se šířila materiálem přetržitým způsobem s proměnnou rychlostí. Vzdálenost mezi pásy narůstá ve směru od kořenu vrubu k plastické zóně. To je pravděpodobně způsobené změnou velikosti nominálního napětí v průběhu měření, kdy při růstu trhliny se zmenšuje plocha ligamentu a tím vkládané napětí narůstá. Změna vzdálenosti mezi pásy mezi tělesy se mění s podmínkami. S rostoucím napětím se vzdálenost se mezi útvary zvětšuje, ale s rostoucí teplotou se tento trend neprojevil. Jejich počet se ukazuje nezávislý od zvolených podmínek. Vzdálenost byla měřena pomocí světelného mikroskopu a softwaru, jak lze vidět na Obrázek 46. Shrnutí průměrných vzdáleností viditelných pásů je uvedeno

v Tabulka 14. Druhá oblast je opět bílá plastická zóna, jako v případě těles z FNCT, kdy již malá plocha nedokázala nést vkládané napětí.



Obrázek 46: Ukázka stanovování vzdáleností pásů za podmínek 2,4 MPa a teploty 70 °C

Tabulka 14: Porovnání průměrných vzdáleností za různých podmínek

Podmínky	Vzdálenost [μm]	Počet pásů
2,8 MPa; 80 °C	1017±4	2
2,4 MPa, 80 °C	600±83	3
2,0 Mpa, 80 °C	421±14	2
2,4 Mpa, 90 °C	787±96	3
2,4 MPa, 80 °C	600±83	2
2,4 Mpa; 70 °C	690±210	4

3.6 Zpracování dat z PENT a FNCT

Jednou z možností vyhodnocení dat PENTu je použití tzv. pětiparametrické rovnice, která vyjadřuje vztah mezi časem do lomu a rozevřením vrubu, která byla vytvořena v Polymerním Institut Brno, následného tvaru:

$$y = a + \frac{b \cdot x^c}{(1 - x^d)^e}, \quad (4)$$

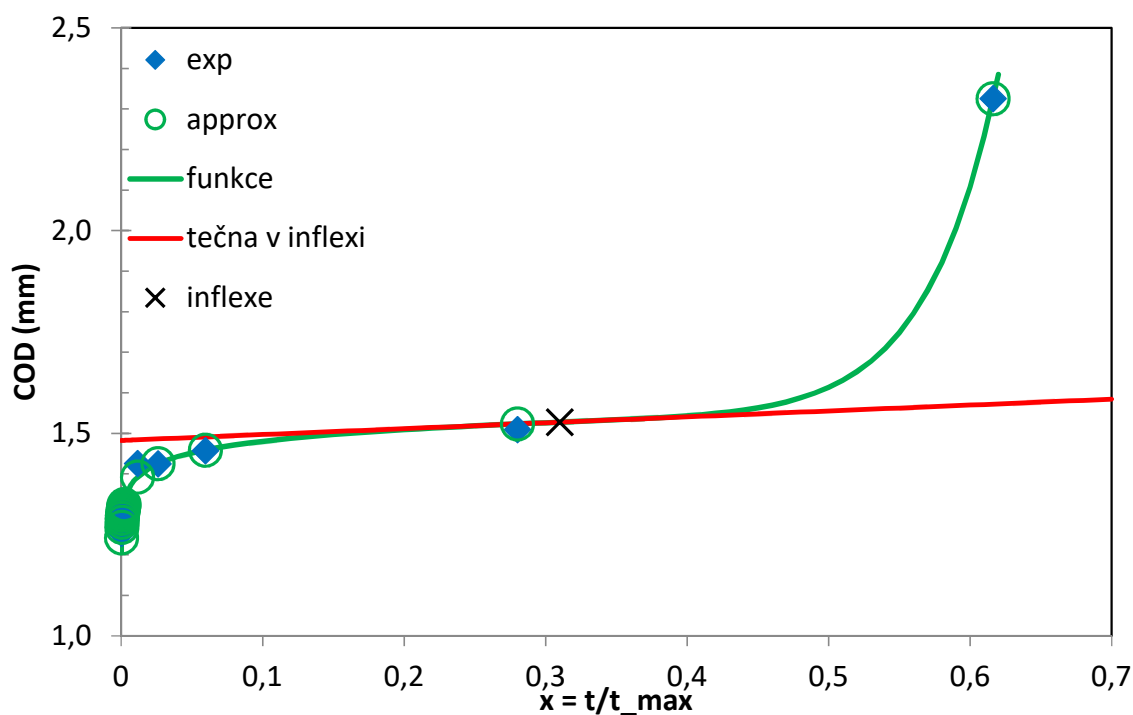
kde koeficienty a , b , c , d a e jsou parametry rovnice, y je čas do lomu a x je změna rozevření vrubu. Pro stanovení hodnot parametrů byla použita funkce řešitel v excelu, která vypočítala parametry za podmínky, aby hodnota součtu čtverců odchylek rozevření vrubu vypočítaného z rovnice od rozevření vrubu stanoveného experimentálně byla minimální. Dalším krokem bylo nalezení inflexe v sekundární části křivky, pomocí derivace rovnice a nalezení minima. Z hodnoty derivace v minimu, tedy směrnice přímky procházející inflexí a času do lomu, byla vypočítána rychlost rozevírání vrubu v oblasti sekundárního creepu.

Tabulka 15: Porovnání minimální rychlosti rozevírání vrubu v sekundární oblasti grafu creepové životnosti pro PENT

Podmínky	Rychlost rozevírání vrubu v oblasti sekundárního creepu [$\mu\text{m}/\text{min}$]		
	70 °C	80 °C	90 °C
2,0 MPa	-	0,0052	-
2,4 MPa	0,0068	0,019	0,021
2,8 MPa	-	0,029	-

Na Obrázek 47 lze vidět grafický výsledek vyhodnocení. Modré body jsou experimentální data, zelené body jsou teoreticky vypočítané na základě výše zmíněné rovnice se stanovenými parametry z experimentálních dat. Z vypočítaných hodnot rychlostí rozevírání vrubu v oblasti sekundárního creepu, jak jsou uvedeny v

Tabulka 15, lze také vidět, že rostoucí teplota a napětí zvyšují minimální rychlost rozevírání vrubu.

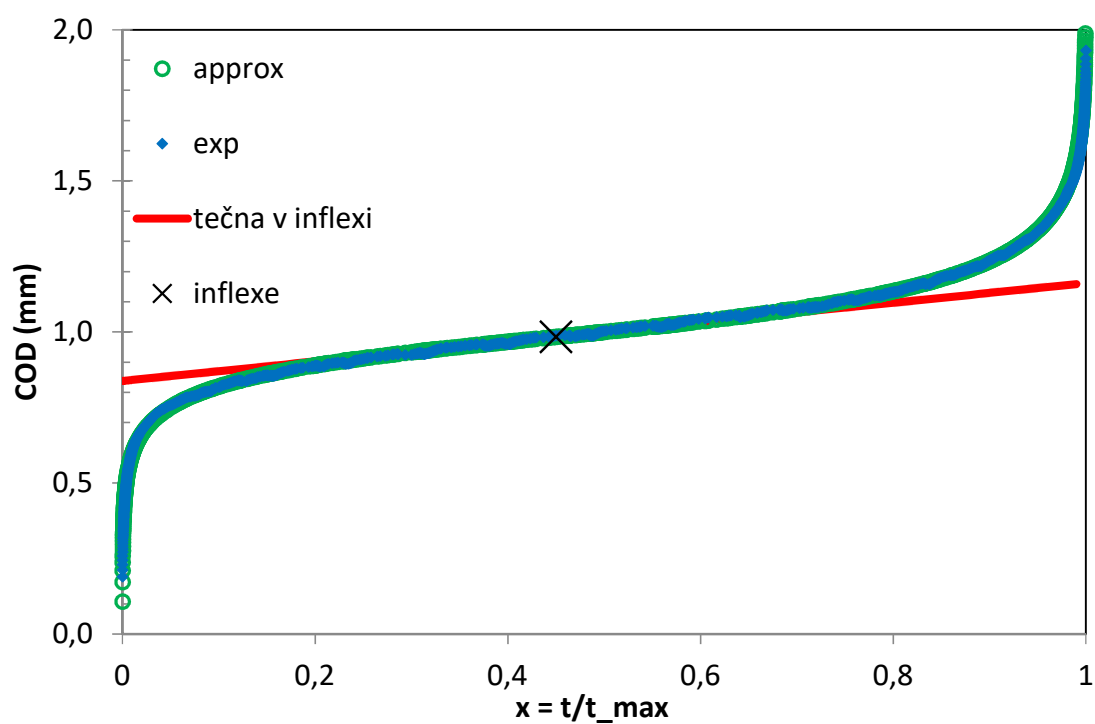


Obrázek 47: Příklad vyhodnocení experimentálních dat z PENTu při 80 °C a napětí 2,8 MPa

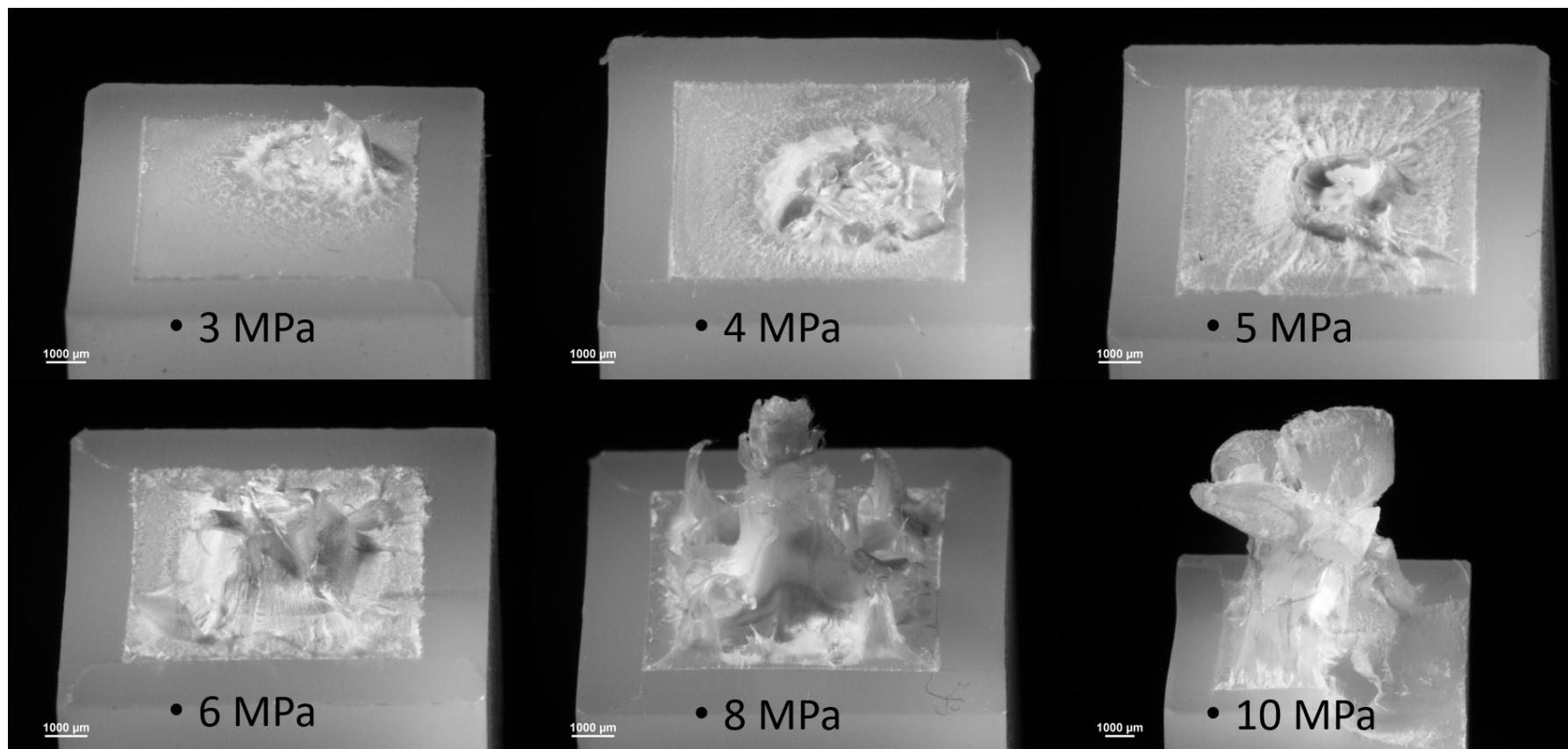
Výše zmíněný postup byl použit i pro data naměřená metodou FNCT. V Tabulka 16 jsou uvedeny rychlosti protažení tělesa v oblasti sekundárního creepu pro jednotlivé prostředí a podmínky. Ukázalo se, že s rostoucí teplotou se u roztoku Arkopalu N110 a Dehytonu PL zvyšuje minimální rychlost protažení tělesa v oblasti sekundárního creepu. Nevyšší rychlost při teplotě 80 °C a napětí 4 MPa byla vypočítána pro roztok Dehyton PL, nejnižší minimální rychlosti bylo dosaženo za použití vody jako média při těchto podmínkách.

Tabulka 16: Výsledky rychlosti protažení těles v oblasti sekundárního creepu pro FNCT

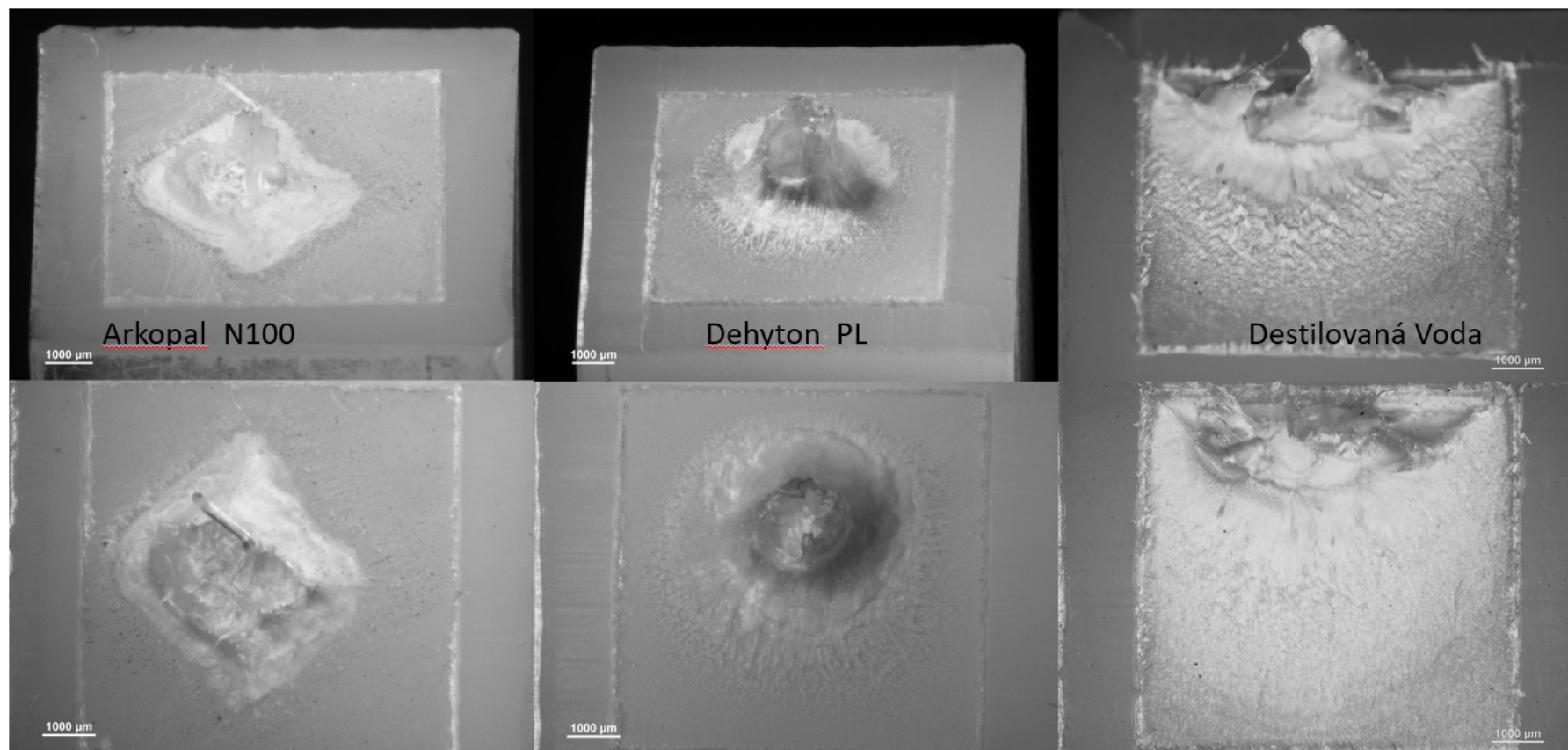
Podmínky	Rychlost protažení v oblasti sekundárního creepu [$\mu\text{m}/\text{min}$]		
	70 °C	80 °C	90 °C
Arkopal N110	0,0090	0,034	0,133
Dehyton PL	0,030	0,133	0,58
Voda	-	0,000041	-



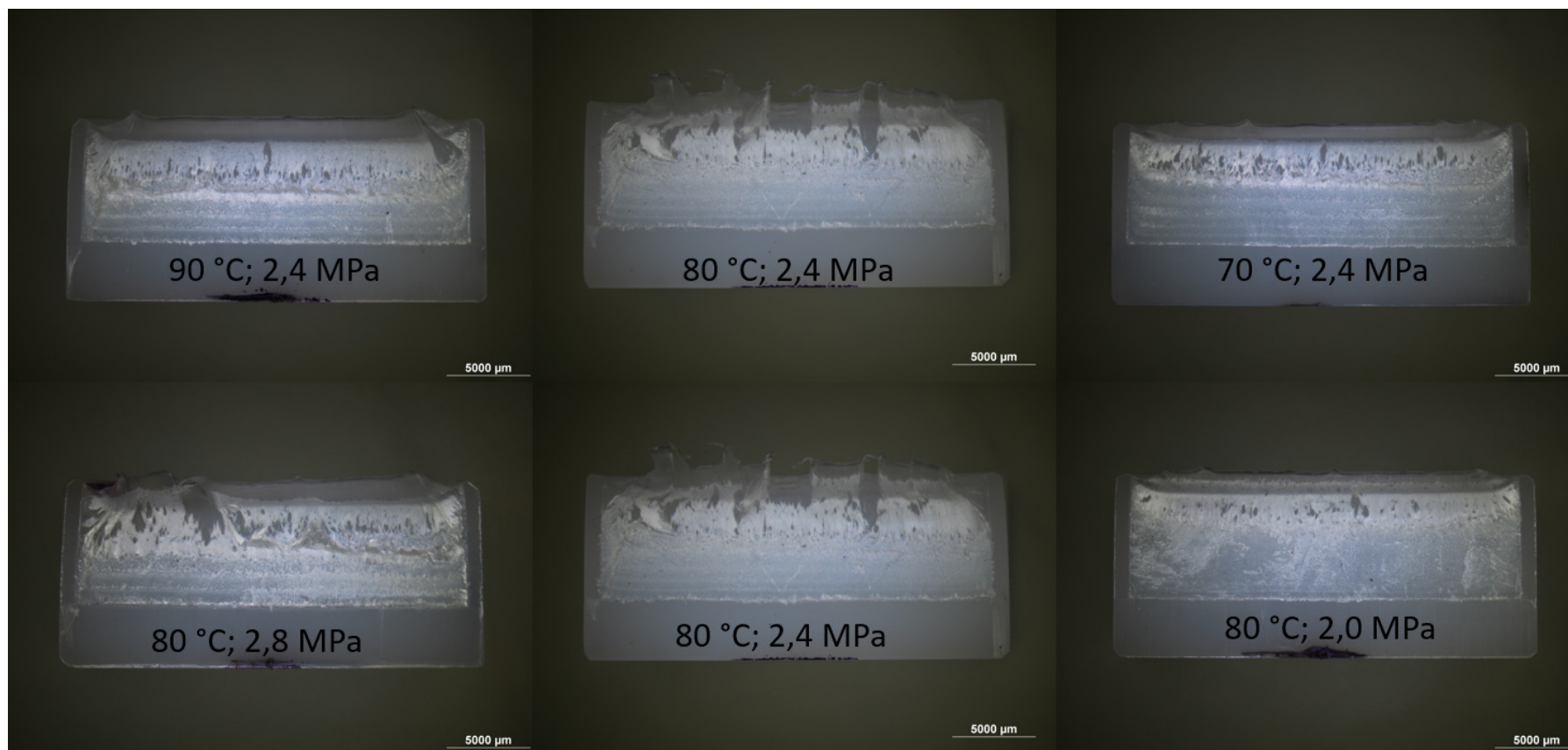
Obrázek 48: Vyhodnocení pro lázeň Dehyton PL při teplotě 90 °C a napětí 4 MPa



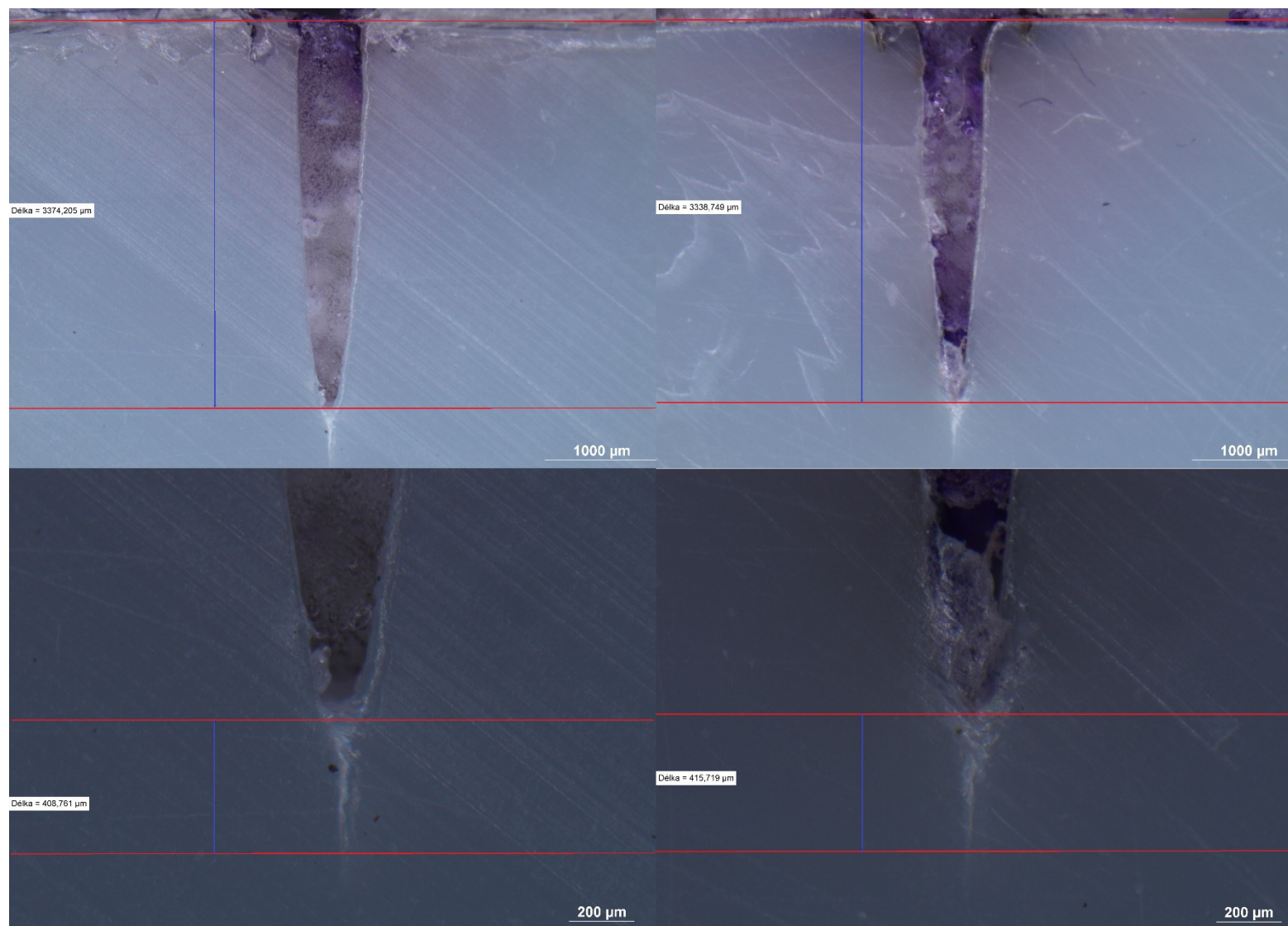
Obrázek 49: Lomové plochy vzorků při různých napětích a použití 2% roztoku Arkopalu N110, 80 °C



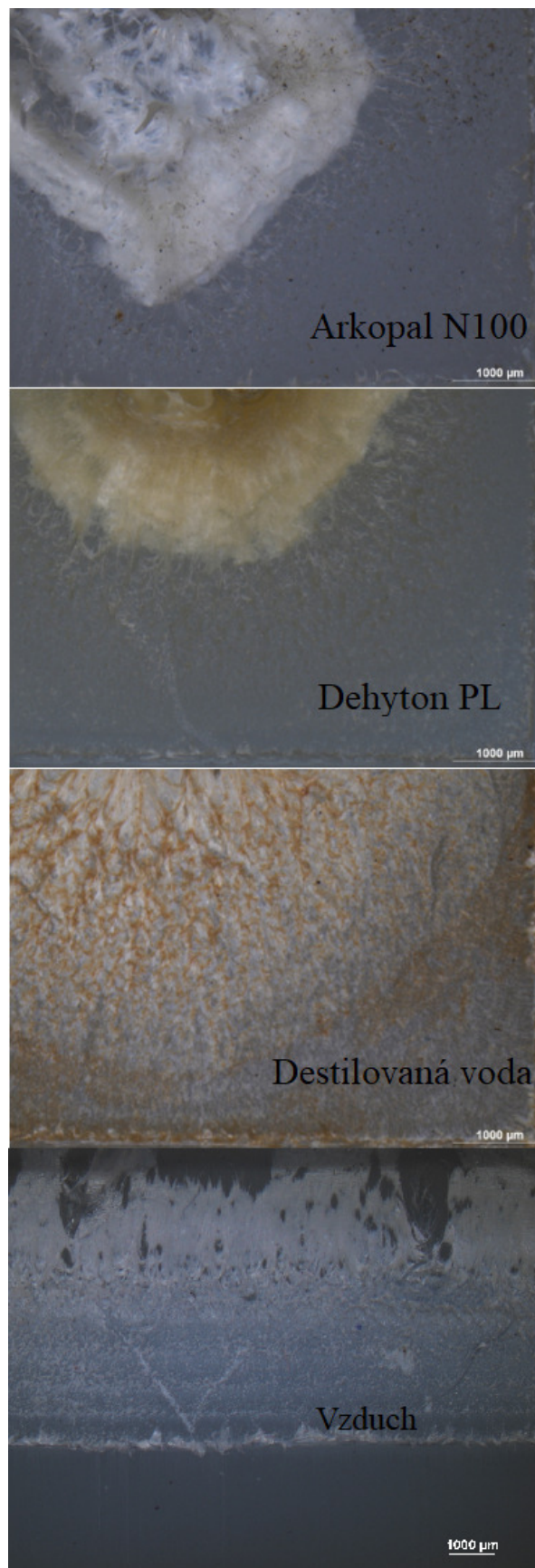
Obrázek 50: Porovnání lomových ploch těles při použití různých prostředí, 80 °C a 4MPa.



Obrázek 51: Porovnání vlivu teploty a napětí na lomovou plochu u PENT



Obrázek 52: Porovnání vrubu a délky zóny, na levé části obrázku bylo těleso fixováno po 1500 min, na pravém po 3000 min



Obrázek 53: Detailní snímky lomových ploch při použití různých prostředích, 80 °C a 4 MPa

4 Závěr

Byla změřena závislost napětí a deformace na mezi kluzu pro různé teploty v rámci tahové zkoušky u použitého kopolymerního HDPE. Zvýšení teploty experimentu vede ke snížení napětí a zvětšení deformace v bodě meze kluzu pro tento materiál.

Dále na základě vypracované rešerše byly zvoleny experimentální podmínky pro zkoušky FNCT a PENT.

V případě zkoušky PENT byly zvoleny teploty 70; 80 a 90 °C při konstantním napětí 2,4 MPa. Zkouška PENT byla také proměřena pro napětí 2,0; 2,4 a 2,8 MPa a pro konstantní teplotu 80 °C. Z experimentálních měření bylo zjištěno že:

- S rostoucí teplotou při konstantním napětí se zkracuje čas do lomu a roste minimální rychlost rozevření hlavního vrubu v oblasti sekundárního creepu.
- S rostoucím napětím při konstantní teplotě se projevil totožný efekt na čas do lomu a na minimální rychlost rozevírání v oblasti sekundárního creepu jako v případě rostoucí teploty.
- Postup SCG v materiálu není pravděpodobně kontinuální proces, rychlost šíření trhliny v materiálu je proměnná. Vzdálenost lokálního zdrsnění v podobě pásů narůstá v průběhu experimentu. Vzdálenost pásu je ovlivněna velikostí nominálního napětí. Pravá příčina lokálního zdrsnění nebyla průkazně zjištěna, jelikož může být způsobena buď mikromechanikou lomu, nebo vlivem kolísání napětí v důsledku tření ložisek v aparatuře.
- Pro stanovení vztahu mezi rozevřením hlavního vrubu a délkou trhliny je nutné změřit kalibrační řadu pro více časů fixace než pro 1500 min a 3000 min. Pouze z těchto časů fixace není možné tento vztah určit.

Pro zkoušku FNCT byla vybrána tři aktivní prostředí a to: voda, Arkopal N110 a Dehyton PL. Dále byly zvoleny tři teploty, stejné jako v případě zkoušky PENT, pro média Arkopal N110 a Dehyton PL. Ve vodě probíhala měření při 80 °C a 4 MPa. Dále proměřena řada napětí: 3; 4; 5; 6; 8 a 10 MPa pro 80 °C v lázni Arkopalu N110. Z experimentálních dat se ukázalo že:

- S rostoucí teplotou klesá čas do lomu a narůstá rychlost protažení těles v oblasti sekundárního creepu pro média Arkopal N110 a Dehyton PL. Také s rostoucí teplotou se zvětšuje protažení ligamentu.
- Oblý tvar plastické zóny na lomové ploše při použití Dehytonu PL byl typický v porovnání s Arkopalem N110, kde ohraničení plastické zóny bylo naopak hranaté. Lomová plocha při použití vody je zcela odlišná od lomových ploch těles při použití detergentů, drsnost plochy pomalého šíření trhliny je podstatně větší.
- Nejvyšší minimální rychlost protažení v oblasti sekundárního creepu a zároveň nejkratší čas do lomu pro podmínky 4 MPa a teplotu 80 °C byly stanoveny u roztoku

Dehytonu PL, naopak voda za těchto podmínek urychluje SCG proces nejméně z použitých medií.

- Při aplikaci napětí 8 MPa a 10 MPa při 80 °C v lázni Arkopalu N110 se již nejedná SCG, ale o elasticko-plastickou deformaci. Aplikování těchto hodnot ligamentálních napětí pro FNCT při 80 °C nemá význam pro posouzení životnosti tohoto materiálu.
- Při použití vybraných lázní nedocházelo k závažné korozi zařízení.
- Neprojevila se změna povrchového napětí u použitých detergentů po expozici.
- U roztoku Arkopalu N110 nebyl zaznamenán posun nebo změna tvaru píku na UV/VIS spektrech. V případě roztoku Dehytonu PL bylo naměřené UV/VIS spektrum exponovaného roztoku rozdílné od nově připraveného roztoku.

5 Použitá literatura

1. Malpass, D.B., *1.2 Basic Description of Polyethylene*, in *Introduction to Industrial Polyethylene - Properties, Catalysts, and Processes*. Wiley - Scrivener.
2. Peacock, A.J. and A. Calhoun, *18.5 Structure/Property Relationships*, in *Polymer Chemistry - Properties and Applications*. Hanser Publishers.
3. Ashby, M.F. and D.R.H. Jones, *24.4.1 Polymer Crystals*, in *Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures and Processing (4th Edition)*. Elsevier.
4. Peacock, A.J., *Handbook of polyethylene : structures, properties, and applications*. 2000, New York: Marcel Dekker.
5. Wypych, G., *5.2.2.1 Glass Transition Enthalpy*, in *Handbook of Solvents, Volume 1 - Properties (2nd Edition)*. ChemTec Publishing.
6. Fischer, J., *4.1.2 Semicrystalline Materials*, in *Handbook of Molded Part Shrinkage and Warpage (2nd Edition)*. Elsevier.
7. Jančář, J., *Mechanics and failure of plastics*. Vyd. 1. ed. 2005, Brno: Brno : VUT FCH.
8. Malpass, D.B., *1.4 Molecular Weight of Polyethylenes*, in *Introduction to Industrial Polyethylene - Properties, Catalysts, and Processes*. Wiley - Scrivener.
9. Mleziva, J., *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2000, Praha: Sobotáles.
10. Vasile, C. and M. Pascu, *1.1 Polymerisation Processes*, in *Practical Guide to Polyethylene*. Smithers Rapra Technology.
11. Kissin, Y.V., *1.9 Morphology of Polyethylene Resins*, in *Polyethylene - End-Use Properties and Their Physical Meaning*. Hanser Publishers.
12. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering : an introduction*. 2014.
13. Vasile, C. and M. Pascu, *3. Properties*, in *Practical Guide to Polyethylene*. Smithers Rapra Technology.
14. *Polyolefins*, in *Machine Design*. 1992, Informa: United States, Cleveland. p. 5.
15. Malpass, D.B., *1.3 Types and Nomenclature of Polyethylenes*, in *Introduction to Industrial Polyethylene - Properties, Catalysts, and Processes*. Wiley - Scrivener.
16. Nezbedova, E. and V. učení technické v Brně. Ústav chemie materiálů, *Mechanismy porušování trubkových typů HDPE = Failure mechanisms of HDPE pipes grades : teze habilitační práce*. 2018.
17. Gilbert, M., *10.5.1 Mechanical Properties*, in *Brydson's Plastics Materials (8th Edition)*. Elsevier.
18. McKeen, L.W., *1.3.2.1 Stress, Strain, and Time*, in *Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers (3rd Edition)*. Elsevier.
19. Ashby, M.F. and D.R.H. Jones, *22.3 Creep Mechanisms: Polymers*, in *Engineering Materials 1 - An Introduction to Properties, Applications, and Design (4th Edition)*. Elsevier.
20. Nitta, K.-h. and H. Maeda, *Creep behavior of high density polyethylene under a constant true stress*. Polymer Testing, 2010. **29**(1): p. 60-65.
21. Pethrick, R.A., *Polymer science and technology for scientists and engineers*. 2010, Dunbeath; Hoboken, NJ: Whittles ; Distributed by John Wiley and Sons, Inc.
22. Osswald, T.A. and G. Menges, *10.1.1 Fracture Predictions Based on the Stress Intensity Factor*, in *Material Science of Polymers for Engineers (3rd Edition)*. Hanser Publishers.

23. Kutz, M., 38.8.2.1 *Linear Elastic Fracture Mechanics*, in *Handbook of Measurement in Science and Engineering, Volume 2*. John Wiley & Sons.
24. PORUBSKÝ, T., *Studium vztahu mezi podmínkami testu FNCT (Full Notched Creep) a rychlostí šíření trhliny SCG (Slow Crack Growth) pro hodnocení odolnosti HDPE vůči růstu trhlín*, in *Fakulta chemická*. 2015, Vysoké učení technické v Brně: Brno. p. 70.
25. Griffith, A.A. and G.I. Taylor, VI. *The phenomena of rupture and flow in solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1921. **221**(582-593): p. 163-198.
26. N/A, 1.5.4 *Resistance to Slow Crack Growth*, in *PE Pipe - Design and Installation - Manual of Water Supply Practices, M55 (1st Edition)*. American Water Works Association (AWWA).
27. Hutař, P., et al., *A numerical methodology for lifetime estimation of HDPE pressure pipes*. Engineering Fracture Mechanics, 2011. **78**(17): p. 3049-3058.
28. N/A, *A Sensitive Mechanical Test for Slow Crack Growth in Polyethylene*, in *ANTEC 1996 Plastics: Plastics - Racing into the Future, Volume 2: Materials*. Society of Plastics Engineers.
29. Lagarón, J.M., et al., *Craze morphology and molecular orientation in the slow crack growth failure of polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(2): p. 283-296.
30. Fleissner, M., *Experience with a full notch creep test in determining the stress crack performance of polyethylenes*. Polymer Engineering & Science, 1998. **38**(2): p. 330-340.
31. Plummer, C.J.G., A. Goldberg, and A. Ghanem, *Micromechanisms of slow crack growth in polyethylene under constant tensile loading*. Polymer, 2001. **42**(23): p. 9551-9564.
32. Lu, X. and N. Brown, *The transition from ductile to slow crack growth failure in a copolymer of polyethylene*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(1): p. 411-416.
33. Redhead, A., A. Frank, and G. Pinter, *Investigation of slow crack growth initiation in polyethylene pipe grades with accelerated cyclic tests*. Engineering Fracture Mechanics, 2013. **101**: p. 2-9.
34. Stuart, H.A., *Physical Causes of Aging in Plastics*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1967. **6**(10): p. 844-851.
35. Wright, D.C., 1.1 *The Cause of ESC*, in *Environmental Stress Cracking of Plastics*. Smithers Rapra Technology.
36. Rapra Technology, L., *Environmental stress cracking of plastics*. 2001.
37. ŠTOLFOVÁ, K., *Vliv detergentů na urychlení testů životnosti u PE trubkových materiálů* in *Fakulta chemická*. 2012, Vysoké učení technické v Brně: Brno.
38. Holmberg, K., et al., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, Second Edition*. 2003. p. 39-66.
39. Tadros, T.F., 10.1 *Introduction*, in *Introduction to Surfactants*. De Gruyter.
40. *Osobní sdělení – naměřeno v Polymer Institute Brno*.
41. Kratochvilla, T., H. Dragaun, and H. Muschik, *Determination of slow crack growth with media-tensile creep tests: Influencing parameters and comparability*. 2019.
42. L. Bohm, L. and H. F. Enderle, *High-density polyethylene pipe resins*. Vol. 4. 1992. 234-238.
43. Nezbedová, E., et al., *The applicability of the Pennsylvania Notch Test for a new generation of PE pipe grades*. Polymer Testing, 2013. **32**(1): p. 106-114.

44. Patzelt, P., *Studium vlivu podmínek na rychlost šíření trhliny v HDPE*, in *Fakulta chemická*,. 2017, Vysoké učení technické v Brně. p. 36.

SEZNAM ZKRATEK

SCG	Slow crack growth
FNCT	Full notch creep test
PENT	Pennsylvania notch test
HDPE	high density polyethylene
LDPE	Low density polyethylene
Tg	teplota skelného přechodu
ESC	Environmental stress cracking